

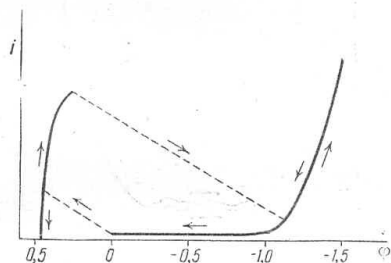
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. ИОФА и академик А. ФРУМКИН

О ВЛИЯНИИ РАЗМЕШИВАНИЯ НА КРИВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СИЛЫ ТОКА ОТ НАПРЯЖЕНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ С РТУТНЫМ КАТОДОМ

Как это было показано в другой работе⁽¹⁾, максимумы на кривых зависимости силы тока от напряжения, получаемых с ртутными катодами, вызываются движением поверхности ртути. Движение это, которое особенно сильно выражено при определенных поляризациях, обеспечивает добавочную подачу восстанавливаемого вещества к катоду, необходимую для поддержания максимального тока. Те части кривых зависимости силы тока от напряжения, в которых наблюдается предельный ток диффузии, соответствуют спокойному состоянию поверхности катода. Если это объяснение правильно, максимумы должны исчезнуть, если раствор будет интенсивно искусственно размешиваться. Осуществление сильного размешивания с покоящимся ртутным катодом представляет известные трудности, так как ртуть выбрасывается из окружающего сосуда, если движение жидкости достаточно интенсивно. Мы обошли эту трудность двумя способами.

1. Амальгамированная платина. В качестве катода применялась толстая, сильно амальгамированная платиновая проволока. Если слой ртути достаточно толст, с катодом такого рода можно получить типичную кривую зависимости силы тока от напряжения с максимумом и петлей гистерезиса, пользуясь растворами $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$, как это показано на фиг. 1. Ток диффузии очень мал по сравнению с максимальным током. При увеличении концентрации HNO_3 максимальный ток понижается (таблица). Если теперь направить сильную струю раствора на электрод, форма кривой совершенно меняется (фиг. 2). Струя вытекала из отверстия с диаметром в 1 мм, которое находилось в растворе близко к электроду,



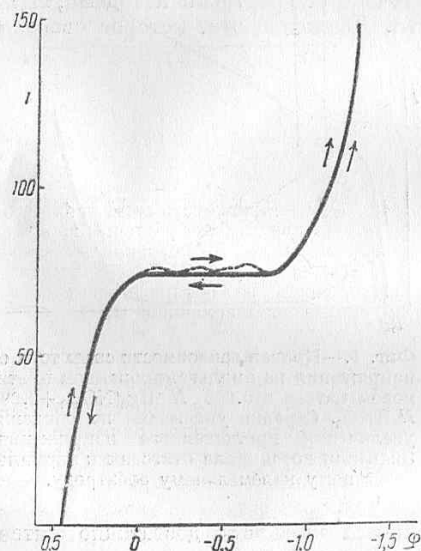
Фиг. 1.—Кривая зависимости силы тока от напряжения на амальгамированном платиновом катоде в $0.003 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0.003 \text{ N HNO}_3$. Стрелки указывают направление увеличения приложенного напряжения. Значения потенциала отнесены к нормальному каломельному электроду.

под давлением в 120 см водяного столба и вызвала очень сильное размешивание раствора. Под действием размешивания как максимальный, так и диффузионный ток возрастает, причем возрастание первого гораздо меньше. Разница между максимальным током и током диффузии так же, как и петля гистерезиса, почти исчезает.



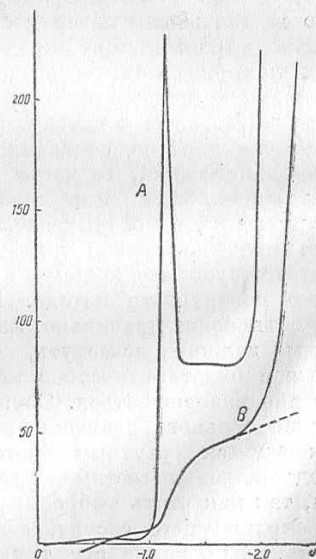
c_{HNO_3}	0.003	0.006	0.012	0.024	0.048	0.096
i без размешивания	45	35	25	16	9	4
i при размешивании	78	78	78	70	69	70
i диффузионный	76	75	68	66	62	63

Как это видно по таблице, подавляющее действие постоянного электролита на максимальный ток при достаточном размешивании более не наблюдается. Другие опыты показали, что при этих условиях максимальный ток



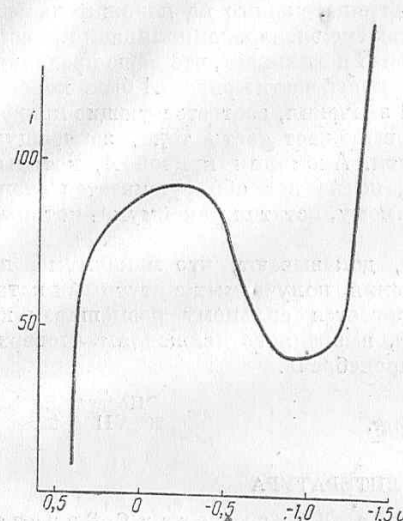
Фиг. 2.—Зависимость силы тока от напряжения на амальгмированном платиновом катоде в текущем электролите того же состава.

делается пропорциональным концентрации ртути. Катод ведет себя во всех отношениях подобно обычному твердому электроду. Падение водородного перенапряжения, вызванное размешиванием раствора, которое видно на фиг. 2, имеет вторичную причину: сильная струя раствора частично оголяет электрод от ртути, и каталитическое влияние платины проявляется сильнее.

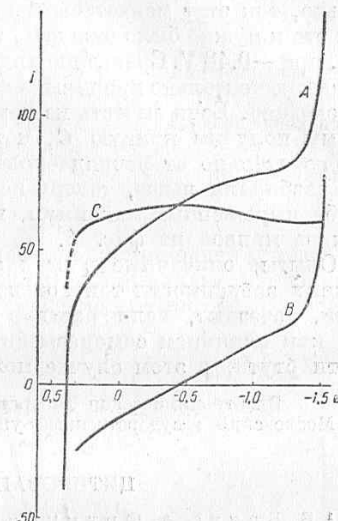


Фиг. 3.—Кривая зависимости силы тока от напряжения в 0.005 N $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.05 \text{ N KNO}_3$. A — капельный электрод; B — срезанная капля.

2. Капельный электрод. Если подобная же струя раствора направляется на конец капилляра обычного капельного электрода (время образования капли 1 сек.), капающая ртуть обращается в пыль и отрывается от поверхности ртути в виде мельчайших капелек. На конце капилляра остается плоская ртутная поверхность, которая может быть использована в качестве катода. Очевидно, таким образом достигается чрезвычайно интенсивное размешивание. Мы называем такой электрод «срезанной каплей». С такими электродами мы исследовали разряд ионов никеля и ртути в растворах, насыщенных водородом. Как это было показано Емельяновой



Фиг. 4.—Зависимость силы тока от напряжения в растворе 0.0025 N $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0.1 \text{ N HNO}_3$ с обычным капельным электродом.



Фиг. 5.—A—зависимость силы тока от напряжения для того же раствора по методу срезанной капли. B—подобная же кривая для раствора 0.1 N HNO_3 . C—кривая A, исправленная на нефарадеевский ток и на деполаризацию HNO_3 .

и Гейровским⁽²⁾, соли никеля дают очень хорошо выраженные максимумы на кривых зависимости силы тока от напряжения. Такого рода кривая, полученная при обычных условиях действия капельного электрода, дана на фиг. 3, A. Этот же самый раствор при условии сильного размешивания дает кривую без максимума (фиг. 3, B), которая отличается от кривых, обычно получающихся с твердым катодом, только некоторым наклоном части, соответствующей предельному току для разряда иона никеля, а также начальной части кривой, которые должны были быть горизонтальными. Это вызвано, как будет показано, нефарадеевским током, который очень велик в этом случае, так как на таком катоде образуется очень большое количество маленьких капелек. Интересно сравнить действие ионов алюминия на кривые A и B. Как это уже было показано Гейровским и его сотрудниками, добавление небольшого количества ($5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$) соли алюминия полностью подавляет никелевый максимум на кривой A. Оно имеет, однако, лишь очень малое влияние на кривую B, слегка увеличивая ее наклон в той части, которая соответствует предельному току выделения никеля.

В растворе 0.0025 N $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0.1 \text{ N HNO}_3$ с обычным капельным электродом получается кривая зависимости силы тока от напряжения с хорошо выраженным округленным максимумом (фиг. 4). Со срезанной

капель (фиг. 5, А) максимум этот исчезает. Часть кривой, соответствующая предельному току выделения ионов $H_{g_2}^{++}$, имеет опять-таки заметный наклон, и отрицательное значение силы тока наблюдается при малом приложенном напряжении. Чтобы выяснить причину этих явлений, мы произвели также измерения с 0.1 N HNO_3 в отсутствие солей ртути (фиг. 5, В). В этом случае до достижения высоких катодных поляризаций вообще не может идти никакой электролитический процесс, и весь ток, который наблюдается до напряжения -1.3 V, является нефарадеевским током, который тратится на зарядку образующихся капелек ртути. Действительно, ток этот меняет свой знак с отрицательного на положительный, как это и нужно было ожидать, в максимуме электрокапиллярной кривой, т. е. при -0.48 V. Сравнение кривых А и В показывает, что наше предположение относительно причины наклона средней части кривой А было хорошо обосновано. Если вычесть из кривой А значения, соответствующие кривой В, мы получим кривую С, которая выражает часть тока, зависящую исключительно от разряда ионов ртути. Аномалии кривой А, которые мы разбирали выше, теперь исчезли, но на ней обнаруживается очень слабо выраженный максимум, повидимому, остаток максимума, который был на кривой на фиг. 4.

Опыты, описанные в этой статье, доказывают, что максимумы на кривых зависимости тока от напряжения, получаемых с ртутными катодами, исчезают, если раствор подвергается сильному размешиванию, так как влиянием саморазмешивания, вызванного движениями поверхности ртути, в этом случае можно пренебречь.

Электрохимическая лаборатория.
Московский государственный университет.

Поступило
20 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иоффа, Л. Ванюкова и С. Золотарева, Acta physico-chimica (в печати). ² N. E m e l i a n o v a a. J. Н e u - g o v s k y, Trans. Far. Soc., 24, 257 (1928).