

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ВОДОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ И ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

А. Н. Фрумкин

Целью настоящей статьи является сравнение теории замедленного разряда в том виде, который был ей придан в наших работах, с теорией замедленного разряда, развитой американскими авторами.

Согласно теории замедленного разряда элементарный электрохимический акт разряда, скорость которого зависит от разности потенциалов между электродом и раствором, является наиболее медленной стадией при протекании электрохимической реакции [1]. В случае электролитического выделения водорода таковыми могут быть в первую очередь стадии



и



Представление о медленности электрохимической стадии разряда получило прямое экспериментальное обоснование, когда, применяя переменные токи различной частоты, удалось непосредственно измерить ее скорость в случае выделения водорода, адсорбированного на платиновом электроде [2]. Вопрос о том, является ли стадия разряда не только медленной, но и наиболее медленной, подлежит отдельному рассмотрению в каждом конкретном случае. Для того чтобы на основе теории замедленного разряда дать выражение зависимости скорости реакции от состава и концентрации раствора, т. е. сформулировать уравнения электрохимической кинетики, необходимо сделать определенные предположения как о природе реагирующей частицы, так и об электрическом поле, в котором протекает реакция. Автором и его сотрудниками была сделана попытка решить поставленную задачу, не прибегая к каким-либо *ad hoc* сделанным допущениям, а используя представления о строении двойного слоя, обоснованные электрокапиллярными данными и измерениями емкости электродов, и предполагая, что при выделении водорода в кислых растворах элементарным актом является разряд иона водорода [3], а в щелочных — распад молекулы воды [4]. Основное значение при этом имеет введение значения потенциала поля двойного слоя ψ_1 в той точке, где находится центр реагирующей частицы, т. е. на некотором расстоянии от поверхности электрода. Весь скачок потенциала φ делится, таким образом, на две части, ψ_1 и $\varphi - \psi_1$, из коих первая определяет концентрацию реагирующих частиц, если они заряжены, вторая — эффективную величину поля, снижающую энергию активации разряда. Кинетика разряда иона водорода определяется соотношениями

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_S = [\text{H}_3\text{O}^+] \exp\left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right), \quad (3)$$

$$i = K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]_S \exp\left(-\alpha \frac{(\varphi - \psi_1) F}{RT}\right), \quad (4)$$

где $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{H}_3\text{O}^+]_S$ — концентрации ионов водорода соответственно в объеме и на поверхности, i — плотность тока, α — коэффициент, лежащий между 0 и 1, вопроса о природе которого мы здесь не касаемся,

K_1 — постоянная. Остальные обозначения имеют обычное значение. Из (3) и (4) следует:

$$\varphi = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 + \text{const}, \quad (5)$$

или, вводя величину водородного перенапряжения η , равную $\varphi_r - \varphi$, где φ_r — обратимый водородный потенциал в том же растворе:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 + \text{const}. \quad (6)$$

Опыт показывает, что при выделении водорода на ртутном катоде и во многих других случаях с большим приближением $\alpha = \frac{1}{2}$, откуда:

$$\varphi = -\frac{2RT}{F} \ln i + \frac{2RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] - \psi_1 + \text{const}, \quad (5a)$$

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \psi_1 + \text{const}. \quad (6a)$$

В присутствии избытка постороннего электролита $\psi_1 = \text{const}$ и, следовательно,

$$\varphi = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{const};$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{const}. \quad (7)$$

Для разбавленных растворов кислот без посторонних электролитов весьма общие соображения о строении двойного слоя [5] приводят к выводу о постоянстве величины $\psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+]$, откуда

$$\varphi = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \text{const};$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \text{const}. \quad (8)$$

Для того чтобы сделать из уравнения (6a) количественные выводы о зависимости величины η от состава раствора, необходимо знать соответствующую зависимость для ψ_1 . Для нахождения этой зависимости была использована теория двойного слоя Штерна, рассматривающая равновесное распределение ионов в растворе вблизи заряженной поверхности (6), принимая, однако, степень заполнения поверхности малой, что практически всегда допустимо. В случае ионов, не проявляющих специфической адсорбируемости, теория эта может быть еще более упрощена. А именно, можно ограничиться рассмотрением диффузного распределения ионов по Гуи, с учетом конечной величины радиуса ионов, не позволяющей подходить им к поверхности электрода ближе некоторого минимального расстояния [7]. Измерения емкости электрода показывают, что в случае одно-одно-валентного электролита при отсутствии специфической адсорбции, теория Гуи — Штерна подтверждается на опыте, хотя степень диффузности реального двойного слоя несколько меньше, чем это следует из теории [8], в присутствие поливалентных катионов и адсорбирующихся анионов наблюдается ряд отклонений [9], однако и в этих случаях теория позволяет составить приближенное представление о распределении потенциала в двойном слое.

Изменение ψ_1 с изменением концентрации и состава может быть определено и непосредственно из опытных данных, а именно из величины заряда поверхности [10], если только принять, что емкость недиффузной (гельм-

гольцевской) части двойного слоя остается постоянной. Уравнения (5а) и (6а), (7) и (8) неоднократно сопоставлялись с опытными данными. Опыт полностью подтверждает уравнения (7) и (8). Так, на основании уравнения (7) В. С. Багоцкому и Н. Н. Мейману удалось точно определить форму полярнографической волны иона водорода [11]. Уравнения (5а) и (6а) позволяют также передать с большой точностью повышение η в растворах HCl при прибавлении KCl [7, 12]. Повышение (а не понижение, как ошибочно указано в последнем обзоре Бокриса [13]) перенапряжения, вызванное добавлением поливалентных катионов [14], удается истолковать лишь полукolicественно. На основании уравнений (5а) и (6а) можно было предсказать, что адсорбирующиеся катионы должны повышать, а адсорбирующиеся анионы снижать перенапряжение. Этот вывод полностью подтвердился на опыте для ртутных и свинцовых катодов [15].

В щелочных растворах, в которых первая стадия выражается уравнением (2), отрицательное значение ψ_1 не увеличивает концентрации реагирующих молекул воды по сравнению с объемной, в отличие от случая ионов водорода, и существование диффузной части двойного слоя приводит лишь к уменьшению эффективного скачка потенциала, снижающего энергию активации разряда. Уравнения (4), (5) и (6) для случая разряда молекулы воды нужно заменить поэтому на следующие

$$i = K_2 [\text{H}_2\text{O}] \exp \left(\frac{-\alpha (\varphi - \psi_1) F}{RT} \right), \quad (9)$$

$$\varphi = - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \psi_1 + \text{const}, \quad (10)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] - \psi_1 + \text{const}. \quad (11)$$

Согласно уравнению (11) добавка нейтральных солей должна снижать перенапряжение в щелочных растворах (уменьшение отрицательного значения ψ), как это и было качественно подтверждено измерениями на Ni-электроде [16]. В последнее время З. А. Иофа и О. Капцан удалось показать, что органические катионы, повышающие перенапряжение в кислых растворах, в щелочных понижают его в согласии с уравнением (11). Как показали, наконец, В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, выводы из теории замедленного разряда полностью подтверждаются в случае выделения водорода из буферных растворов [17]. В этом случае, в согласии с уравнением (6а) и с результатами выполненными при помощи капельного электрода измерений Герасименко [18], перенапряжение растет с рН раствора на величину, близкую к $\frac{RT}{F}$ на единицу рН. На основании неоднократно использованных в иностранной электрохимической литературе данных Боудена [19] раньше в этом случае часто предполагалась независимость η от рН.

В 1939 г. Эйрингом, Глэстоном и Лэдлером [20] была предложена другая форма теории замедленного разряда, получившая признание в американской литературе. Американские авторы поставили себе в первую очередь задачу объяснить независимость перенапряжения от концентрации ионов H_3O^+ , которая, по их мнению, имеет общее значение. С этой целью было выдвинуто предположение, что во всех случаях на катоде разряжаются не ионы водорода, а молекулы воды, концентрация которых, естественно, практически постоянна. Мною было, однако, указано [21], что предположение американских авторов ведет при $\psi_1 = \text{const}$ не к независимости перенапряжения от концентрации, а к независимости катодного потенциала согласно уравнению (10). Эта критика привела к появлению нового усовершенствованного варианта теории Кимбола, Глэстона и Глэсснера [22]. Сохраняя предположение о разряде молекул воды, эти авторы, чтобы получить независимость перенапряжения от концентрации, разбивают ка-

тодный скачок потенциала на две части — внутреннюю и внешнюю. Внутренний скачок потенциала V_i определяет скорость разряда по уравнению

$$i = Pa_0 \exp \left(-\frac{\alpha V_i F}{RT} \right), \quad (12)$$

где P — постоянная, a_0 — активность источника протонов, т. е. молекул воды во «внутреннем ионном слое». Величина V_i принимается не зависящей от концентрации, в то время как внешний скачок потенциала V_0 изменяется с составом раствора так же, как потенциал обратимого водородного электрода. В этом случае, как легко убедиться, действительно реализуется независимость перенапряжения от концентрации. Величины V_i и V_0 до некоторой степени аналогичны величинам φ — ψ_1 и ψ_1 в развитой нами теории, однако распределение скачка потенциала между ними не основывается на определенных физических предположениях, а на произвольных допущениях. С этой поправкой уравнение (12) совпадает с уравнением (9), которое следует из развитой нами теории, однако только для случая щелочных растворов. До этого этапа старания авторов в этой серии работ были направлены на обоснование вывода о предполагаемой независимости перенапряжения от состава раствора. Опубликованная недавно работа Бетюна [23], обсуждавшаяся, как видно из текста, с Кимболом и Глесттоном, в экспериментальной части, однако, подтвердила повышение перенапряжения в кислых растворах при прибавлении нейтральных солей. В связи с этим Бетюн делает попытку вторичного исправления теории Эйринга и его сотрудников. В возникшем, таким образом, третьем варианте этой теории принимается, что источником протонов при реакции разряда служат ионы водорода, адсорбированные во «внутреннем ионном слое». Концентрация (Бетюн пользуется термином активность, но считает ее пропорциональной концентрации) их $[H_3O^+]$ определяется соотношением

$$V_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]_a}, \quad (13)$$

тождественным с уравнением (3), если отождествить V_0 с ψ_1 . Кинетика разряда определяется уравнением (12), в котором величина a_0 теперь принимается равной $[H_3O^+]_a$ и которое, таким образом, при указанном допущении становится идентичным с уравнением (4). Иными словами, кинетические уравнения последнего варианта теории Эйринга совпадают с предложенными мною в 1933 г. Упоминание об этом обстоятельстве, к сожалению, отсутствует в цитированной работе Бетюна. Это тем более вызывает удивление, что наши работы, как видно по ссылкам, были хорошо известны Бетюну.

Единственное различие между обеими теориями, которое сохраняется и после вторичного исправления, заключается в способе разложения суммарного скачка потенциала на два слагаемых. Американские авторы при определении величины V_0 исходят не из физически обоснованной картины распределения ионов, а из произвольного допущения о внутреннем ионном слое с постоянной величиной заряда Q . Такое допущение противоречит результатам непосредственных измерений заряда и емкости поверхности электрода, показывающих, что заряд катодно поляризованного электрода приблизительно линейно меняется с поляризацией, не обнаруживая приближения к состоянию насыщения. Допущение американских авторов не позволяет рассчитать величины V_0 или $[H_3O^+]_a$, если величина Q неизвестна, но в некоторых частных случаях позволяет найти величину изменения $[H_3O^+]_a$ с изменением состава раствора, а следовательно, и величину изменения перенапряжения. В цитируемой работе приводится выражение для повышения перенапряжения $\Delta\eta$ при прибавлении одновалентного катиона к раствору кислоты, которое может быть записано в следующем виде:

$$\Delta\eta = \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (14)$$

где c — суммарная концентрация электролитов в растворе. Измерения Бетюна были недостаточно точны для проверки уравнения (14), но в первом приближении рассматриваются им, как подтверждающие его.

Нетрудно показать, что при определенных допущениях, которые приближенно выполняются при обычных измерениях перенапряжения, уравнение (14) без труда может быть получено из уравнения (6). Действительно, из теории диффузного двойного слоя в случае одно-одновалентного электролита следует*:

$$K(\varphi - \psi_1) = \sqrt{\frac{2RTDc}{\pi}} \operatorname{sh} \frac{F\psi_1}{2RT}, \quad (15)$$

где K — емкость гельмгольцевской части двойного слоя и D — диэлектрическая постоянная растворителя. Обычно при измерениях перенапряжения со ртутным электродом мы находимся на большом расстоянии от точки нулевого заряда; иными словами, величина $|\varphi - \psi_1|$ относительно велика (порядка 0,5 В и выше). В этих условиях возможные изменения величины $|\varphi - \psi_1|$ малы по сравнению с возможными изменениями c и $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и в первом приближении ими можно пренебречь. Примем также, что $|\psi_1| > \frac{RT}{F}$, что, во всяком случае, допустимо, если концентрация раствора не превышает 0,1 N. Тогда из уравнения (15) следует:

$$\psi_1 \sim \frac{RT}{F} \ln c + \text{const.} \quad (16)$$

Подставляя (16) в (6), получаем соотношение:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \text{const.},$$

тождественное с уравнением (14). В табл. 1 сопоставлены результаты измерений В. С. Багоцкого, выполненные на кафедре электрохимии МГУ [7], с данными, вычисленными непосредственно из уравнений (6) и (15) и по уравнению (14). Результаты, полученные В. С. Багоцким при 20° в растворах 0,1 N, 0,01 N и 0,001 N HCl, выражаются соотношением

$$\eta = 1,460 + 0,116 \lg i - 0,058 \lg [\text{HCl}] + \psi_1, \quad (17)$$

что соответствует $\alpha = 0,5$. Если выразить в интервале i от 10^{-6} до 10^{-3} а/см² опытные данные уравнением Тафеля $\eta = a + b \lg i$, не содержащим члена ψ_1 , то коэффициент b оказывается равным 0,109—0,110, что соответствовало бы $\alpha = 0,527$.

В указанном интервале перенапряжения не зависит от концентрации; в 0,001 N растворе, однако, точность измерений недостаточна для окончательного вывода. Как видно из данных Э. А. Иофа [24], при повышении концентрации выше 0,1 N η снижается; снижение это составляет около 0,020 в 1 N HCl. По Бетюну [23] различие в перенапряжении между 0,1 и 1 N HCl также составляет около 0,020. Бетюн утверждает, что явление изменения перенапряжения с концентрацией в более крепких растворах открыто им впервые; это тем более удивительно, что ссылка на публикацию Э. А. Иофа и А. Н. Фрумкина [24] имеется в статье Бетюна. Самые

* Последующие выводы остаются также правильными, если ввести в правую часть уравнения (15) отдельно заряд гельмгольцевской части двойного слоя, как это делается в теории Штерна (см. [3, 5], где уравнение (16) выводилось для случая растворов чистых кислот). Соотношения, эквивалентные уравнению (16), также были неоднократно использованы в теории электрокапиллярных явлений.

значения перенапряжения в работе Бетюна заметно занижены, в особенности при малых плотностях тока; так, при $i = 10^{-4}$ а/см² в 0,1 N HCl по Бетюну $\eta = 0,898$ ($t = 25^\circ$), по В. С. Багоцкому $\eta = 0,954$. Этот результат связан, вероятно, с недостаточной очисткой применявшейся кислоты и раствора. Еще значительно сильнее были занижены значения η в растворах H₂SO₄ в более ранней работе Бетюна и Кимбола [25], как это видно при сравнении их данных с данными Э. А. Иофа [24].

Таблица 1

Повышение перенапряжения $\Delta\eta$ при прибавлении KCl к растворам HCl

[HCl]	$c=[HCl] + [KCl]$	$\Delta\eta$ набл. при $i=10^{-4}$ а/см ²	$\Delta\eta$ вычисл. по ур-нию (14) $\alpha=0,5$	$\Delta\eta$ вычисл. по ур-нию (14) $\alpha=0,527$	$\Delta\eta$ вычисл. по ур-нию (6а) и (15)	$-\phi$, вычисл. по ур-нию (15)
0,001 N	0,001 N	—	—	—	—	0,215
0,001 N	0,01 N	0,047	0,058	0,052	0,052	0,163
0,001 N	0,1 N	0,101	0,116	0,104	0,103	0,112
0,001 N	0,33 N	0,126	0,146	0,131	0,130	0,085
0,001 N	1,0 N	0,151	0,174	0,156	0,153	0,062
0,01 N	0,01 N	—	—	—	—	0,156
0,01 N	0,1 N	0,050	0,058	0,052	0,050	0,106
0,01 N	0,33 N	0,076	0,088	0,079	0,076	0,080
0,01 N	1,0 N	0,088	0,116	0,104	0,099	0,057
0,1 N	0,1 N	—	—	—	—	0,100
0,1 N	0,33 N	0,024	0,030	0,027	0,026	0,074
0,1 N	1,0 N	0,032	0,058	0,052	0,047	0,053

Из таблицы видно, что уравнение (6а) точно передает опытные данные. Значительно хуже согласие с опытом для уравнения (14) при $\alpha = 0,5$. Оно может быть улучшено, если использовать указанное выше значение $\alpha = 0,527$, но все же расхождение несколько больше, чем для уравнения (6а). Таким образом, уравнение Бетюна нужно рассматривать как приближенное выражение для уравнения (6а). Различие между результатами вычислений по уравнениям (14) и (6а) было бы гораздо больше, если бы сопоставление проводилось вблизи нулевой точки заряда. К сожалению, в случае Hg-электрода в разбавленных растворах скорость выделения водорода при соответствующих потенциалах слишком мала. Заметим еще, что, исходя из теории водородного перенапряжения Гейровского [26] и применяя адсорбционную формулу Лэнгмюра, Герасименко и Шлендик [27] в 1930 г. вывели соотношение для катодного потенциала, из которого, принимая одинаковую адсорбируемость ионов водорода и посторонних катионов и значительное заполнение поверхности адсорбированными катионами, можно также получить уравнение (14). Однако допущение о заполнении поверхности неправильно и, кроме того, теория Герасименко и Шлендика приводит к неправильному выражению для зависимости η от $\ln i$.

Бетюн рассматривает также прибавление соли с двухвалентным катионом Me^{++} и получает для этого случая при «последующих» добавлениях

$$\Delta\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Me^{++}]}{[H_3O^+]^2} + \text{const}, \quad (18)$$

принимая $\alpha = \frac{1}{2}$. Физический смысл термина «последующие» прибавления заключается в допущении ранее уже достигнутой малости концентрации ионов H_3O^+ в адсорбированном слое по сравнению с концентрацией ионов Me^{++} . Это допущение не оговаривается в тексте, однако вывод уравнения (18) из предположений Бетюна без него не возможен. Покажем, что уравнение (18) может быть при аналогичном допущении получено и из

уравнения (6а). Действительно, согласно теории Штерна для раствора, содержащего катионы H_3O^+ и Me^{n+} , не учитывая роль анионов в поверхностном слое

$$\varepsilon = K(\varphi - \psi_1) = -dF \left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] \exp\left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right) + [\text{Me}^{n+}] \exp\left(-\frac{n\psi_1 F}{RT}\right) \right\} - \\ - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} \sqrt{[\text{H}_3\text{O}^+] \left(\exp\left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right) - 1\right) + \frac{1}{n} [\text{Me}^{n+}] \left(\exp\left(-\frac{n\psi_1 F}{RT}\right) - 1\right)}, \quad (19)$$

где d — толщина гельмгольцевского слоя, ε — заряд на см^2 и концентрации выражены в г-экв в см^3 .

При условиях $|\psi_1| > \frac{RT}{F}$ из (19) следует

$$\varepsilon = K(\varphi - \psi_1) \sim -dF \left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] \exp\left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right) + [\text{Me}^{n+}] \exp\left(-\frac{n\psi_1 F}{RT}\right) \right\} - \\ - \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} \sqrt{[\text{H}_3\text{O}^+] \exp\left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right) + \frac{1}{n} [\text{Me}^{n+}] \exp\left(-\frac{n\psi_1 F}{RT}\right)}. \quad (20)$$

Предположим, что концентрация n -валентного катиона в поверхностном слое превышает концентрацию водорода, т. е.

$$[\text{Me}^{n+}] \exp\left(-\frac{n\psi_1 F}{RT}\right) \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \exp\left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right). \quad (21)$$

Условие (21) выполняется, как легко убедиться*, если выполняется соотношение

$$\frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n} \gg \frac{1}{y^{n-1}}, \quad (21a)$$

где y — корень уравнения:

$$\varepsilon = -2dFy - \sqrt{\frac{(n+1)RTD}{2\pi n}} \sqrt{y}. \quad (22)$$

При соблюдении условия (21) и не слишком большом интервале изменений $|\varphi - \psi_1|$, из уравнения (20) следует

$$\psi_1 \sim \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}] + \text{const.} \quad (23)$$

Подставляя (23) в (6а), получаем при постоянном i :

$$\Delta\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n} + \text{const.}, \quad (24)$$

* Приравняем для этого правую и левую части неравенства (21) и обозначим их общую величину через y :

$$[\text{Me}^{n+}] \exp\left(-\frac{n\psi_1 F}{RT}\right) = [\text{H}_3\text{O}^+] \exp\left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right) = y. \quad (a)$$

Для y из уравнения (20) следует условие (22). При выполнении этого условия участие n -валентного катиона и иона водорода в двойном слое делаются сравнимыми. Исключая из (1) ψ_1 , получаем

$$\frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n} = \frac{1}{y^{n-1}}. \quad (б)$$

При превышении величиной $[\text{Me}^{n+}]$ значения, определяемого (б), что соответствует неравенству (21а) текста, концентрация n -валентных катионов в поверхностном слое превысит концентрацию ионов H_3O^+ .

которое должно выполняться при значениях $[Me^{n+}]$, удовлетворяющих неравенству (21а). Уравнение (24) является обобщением уравнения (18).

Однако, как было уже отмечено, для случая прибавления поливалентных катионов в настоящее время еще нет вполне удовлетворительной теории.

В табл. 2 сопоставлены значения повышения η , найденные на опыте С. Д. Левиной и В. А. Заринским [14] для случая прибавления $LaCl_3$ к HCl , с вычисленными по уравнению (6а) с использованием уравнения (19) и по уравнению (24). Результаты вычислений по уравнению (19) также заимствованы у С. Д. Левиной и В. А. Заринского.

Таблица 2

[HCl]	[LaCl ₃]	$\Delta\eta_{\text{набл.}}$ $i=1,05 \cdot 10^{-2}$ — $-5,8 \cdot 10^{-2}$ а/см ²	$\Delta\eta$ вычисл. по ур-нию (19) и (6а)	$\Delta\eta$ вычисл. по ур-нию (24)
$10^{-3} N$	$10^{-6} N$	0,055	0,055	[0,055]
$10^{-3} N$	$10^{-5} N$	0,086	0,074	0,074
$10^{-3} N$	$10^{-4} N$	0,121	0,092	0,093
$10^{-3} N$	$10^{-3} N$	0,133	0,111	0,112
$10^{-3} N$	$10^{-2} N$	0,133	0,131	0,132
$10^{-2} N$	$10^{-6} N$	0,007	0,003	—
$10^{-2} N$	$10^{-5} N$	0,049	0,021	0,016
$10^{-2} N$	$10^{-4} N$	0,063	0,038	0,035
$10^{-2} N$	$10^{-3} N$	0,068	0,058	0,054
$10^{-2} N$	$10^{-2} N$	0,068	0,077	0,074
$10^{-1} N$	$10^{-3} N$	0,011	0,009	—
$10^{-1} N$	$10^{-2} N$	0,022	0,023	0,016

Для нахождения значений последнего столбца при помощи уравнения (24) в качестве исходного значения η было взято значение, соответствующее $10^{-3} N HCl + 10^{-6} N LaCl_3$.

Из табл. 2 видно, что уравнение (19) правильно передает порог концентрации, при котором делается заметным влияние $LaCl_3$.

При дальнейшем прибавлении η растет, однако, сначала значительно быстрее, чем по уравнению (6а) и (19), а затем достигает некоторого предела. Эти отклонения связаны, очевидно, с теми особенностями в строении двойного слоя в присутствии поливалентных катионов, которые были рассмотрены в работе М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкина [9]. Здесь мы хотели лишь подчеркнуть, что вычисление по уравнению (24) в тех более узких пределах концентраций, в которых оно может быть использовано, приводит почти к тем же значениям $\Delta\eta$, что и вычисление по уравнениям (6а) и (19), т. е. не дает ничего нового. Возможность использования уравнения (24) ограничена, однако, необходимостью допущения предварительного замещения ионов H_3O^+ в двойном слое ионами Me^{n+} .

Таким образом, третий вариант теории Эйринга и его сотрудников, отличающийся от развитой нами теории только неиспользованием опытных данных по величине заряда поверхности или каких-либо физически обоснованных представлений о двойном слое, не дает ничего нового для истолкования явлений перенапряжения.

В заключение необходимо отметить еще следующее. При выводе количественных закономерностей из теории замедленного разряда существенное значение имеет утверждение, согласно которому поверхностная концентрация адсорбированного водорода на поверхности ртути мала, и, следовательно, активность его пропорциональна концентрации. Утверждение это было в первую очередь обосновано совпадением электрокапиллярных кривых в растворах $1 N Na_2SO_4 + 0,01 N KOH$ и $1 N Na_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4$ [28]. Используя уравнение Гиббса, можно легко доказать, что присутствие адсорбированного водорода в концентрации, соответствующей

лишь 0,05 % заполнения поверхности, привело бы к измеримому понижению пограничного натяжения в кислом растворе по сравнению с щелочным, которое не наблюдается на опыте. К тому же выводу приводит и практическое совпадение измеренных переменным током значений емкости ругути в растворах 1 N KCl и 1 N HCl. Эти измерения не могут быть распространены на значения поляризации, при которых через электрод протекают уже значительные токи по причинам экспериментального характера. Последний недостаток может быть восполнен определениями емкости электрода по кривым спада потенциала после размыкания тока; такого рода измерения, показывают, что и при этих условиях емкость сохраняет значения 18—20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, характерные для нормального двойного слоя, и не возрастает, приближаясь к значениям порядка 1000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ и выше, которые наблюдаются в «водородной» области на платиновом электроде, как это нужно было бы ожидать при наличии в поверхностном слое адсорбированного водорода. По поводу этих измерений в последнее время высказывалось соображение [29], что тот же результат мог быть получен, если бы при более низких плотностях поляризующего тока достигалось насыщение поверхности ругути адсорбированным водородом. Однако при заполнении поверхности ругути адсорбированным водородом, как следует из цитированных выше расчетов, пограничные натяжения в кислых и щелочных растворах, доступные измерению при меньших катодных поляризациях, должны были бы отличаться на величину порядка 1000 дин/см, в то время как в действительности они совпадают в пределах десятых дин на 1 см. В этом, как и в других случаях, однозначное решение электрохимической проблемы возможно только на основе комплексного использования результатов применения различных методов, и делается часто затруднительным, если ограничиваться одними обычными поляризационными измерениями.

Выводы

Показано, что после вторичного исправления теории перенапряжения Эйринга и его сотрудников Бетюном все основные кинетические соотношения этой теории оказываются тождественными с соотношениями ранее развитой нами теории замедленного разряда. Единственное сохраняющееся различие между обеими теориями заключается в том, что американские авторы в основу разложения катодного скачка потенциала на две части и вычисления поверхностной концентрации иона водорода кладут не какую-либо физически обоснованную картину строения двойного слоя и не опытные данные о величине заряда поверхности, а допущение о постоянстве заряда внутренней части ионной обкладки двойного слоя.

Показано, что получающиеся таким путем уравнения нужно рассматривать как приближенное выражение для уравнений, вытекающих из теории двойного слоя, причем использованное приближение допустимо лишь в известных условиях.

Показано, что в присутствии поливалентных катионов зависимость потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода от концентрации катионов в растворе выражается уравнением (23), если концентрация эта превышает известное значение, и дано выражение для величины этого порога.

Государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
24. X. 1949

ЛИТЕРАТУРА

- . T. Erdey Gruz u. M. Volmer, Z. physikal. Chem., (A) **150**, 203, 1930.
- . П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., **14**, 386, 1940; Acta physicochimica, **13**, 747, 1940; П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин

- кин, Журн. физ. хим., **14**, 907, 1940; К. И. Розенталь, П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., **18**, 601, 1946; Б. В. Эршлер, Far. Soc., Discussions, **1**, 269.
3. А. Н. Фрумкин, Z. physikal. Chem., **164**, 121, 1933; Успехи химии, **4**, 1000, 1935; Журн. физ. хим., **10**, 568, 1937; Acta physicochimica, **7**, 475, 1937; В. А. Заринский, Перенапряжение водорода на ртутном катоде и ζ -потенциал, Москва, ГОНТИ НКТП, 1938.
4. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **13**, 916, 1930; Acta physicochimica, **11**, 21, 1939; П. Д. Луковцев и С. Д. Левина, Журн. физ. хим., **21**, 599, 1947.
5. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **9**, 629, 1937; Acta physicochimica, **6**, 502, 1937.
6. O. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 508, 1924.
7. В. С. Багоцкий, ДАН, **58**, 1387, 1947.
8. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, ДАН, **24**, 918, 1939.
9. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **17**, 295, 1943; **19**, 171, 1945; Acta physicochimica, **18**, 242, 341, 1943.
10. А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 1940; Trans. Far. Soc., **36**, 117, 1940.
11. Н. Н. Мейман, Журн. физ. хим., **22**, 1454, 1948; Багоцкий, Журн. физ. хим., **22**, 1466, 1948.
12. А. Н. Фрумкин, Far. Soc. Discussions, **1**, 57.
13. J. O' M. Bockris, Chem. Rev., **3**, 544, 1948.
14. С. Д. Левина и В. А. Заринский, Журн. физ. хим., **10**, 586, 1937. Acta physicochimica, **7**, 485, 1937.
15. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. хим., **13**, 1105, 1939; Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. хим., **14**, 1620, 1940.
16. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **13**, 916, 1939; Acta physicochimica, **11**, 21, 1949.
17. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Журн. физ. хим., **23**, 413, 1949.
18. P. Негасуменко, Rec. Trav. Chim., **44**, 503, 1925.
19. F. Bowden, Trans. Far. Soc., **24**, 473, 1929.
20. H. Eyring, S. Glasstone a. K. Laidler, J. Chem. Phys., **7**, 1053, 1939.
21. А. Н. Фрумкин, Acta physicochimica, **12**, 481, 1940.
22. G. Kimball, S. Glasstone a. A. Glassner, J. Chem. Phys., **9**, 91, 1941; G. Kimball, J. Chem. Phys., **8**, 199, 1940.
23. A. Bethune, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1556, 1949.
24. З. А. Иофа, Журн. физ. хим., **13**, 1435, 1939; З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **18**, 268, 1944; Acta physicochimica, **18**, 183, 1943.
25. A. Bethune G. a. P. Kimball, J. Chem. Phys., **13**, 53, 1943.
26. J. Негровскы, Rec. Trav. Chim., **44**, 499, 1925; **46**, 582, 1927.
27. P. Негасуменко и J. Slendik, Z. physikal. Chem. (A), **149**, 213, 1930.
28. А. Н. Фрумкин, Acta physicochimica, **18**, 42, 1943.
29. H. Adam, Far. Soc., Discussions, **1**, 130.