

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА РТУТИ В ПРИСУТСТВИИ
ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков

В предыдущих работах Фрумкина¹ было показано, что скорость электродной реакции катодного выделения водорода зависит от концентрации ионов водорода в двойном слое. Вследствие этого в уравнении, связывающем силу тока и катодный потенциал (φ), появляется значение потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла, обозначаемое в теории двойного слоя Штерна через ψ_1 , которое и определяет поверхностную концентрацию ионов водорода. В разбавленных растворах, как показал Штерн, ψ_1 может быть отождествлено с электрокинетическим потенциалом ζ . Соответственно этому в предыдущих работах, вышедших из этих лабораторий и касающихся перенапряжения в разбавленных растворах, применялся символ ζ . Приравнивание ζ к ψ_1 , даже в случае разбавленных растворов является приближением и почти совсем недопустимо в случае более концентрированных растворов. Поэтому в этой работе мы применяем обозначение ψ_1 , и тогда зависимость между φ и i выражается уравнением:

$$\varphi + \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const} \quad (1)$$

или, вводя перенапряжение η ,

$$\eta = \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2}{F} T \ln i + \text{const.} \quad (1a)$$

Вывод ур-ния (1) предполагает, что и к раствору, и к ионам в двойном слое применимы законы идеальных растворов.

Если постоянной является не только сила тока, но и концентрация ионов водорода в растворе, то должно соблюдаться соотношение:

$$\varphi + \psi_1 = \text{const.} \quad (2)$$

Как показали недавно работы Левиной и Заринского², оно оказалось справедливым в случае разбавленных растворов кислот и кислот с добавлением нейтральных солей. Величину ψ_1 можно менять как в сторону более положительных, так и более отрицательных значений, если добавлять к раствору кислоты поверхностно-активные катионы или анионы. Соответственно изменению знака и величины ψ_1 потенциала меняется концентрация ионов водорода в пограничном слое и зависящая от нее величина перенапряжения (при $i = \text{const}$). Мерой изменения ψ_1 потенциала может служить смещение максимума электрокапиллярной кривой, т. е. разность потенциалов металла в присутствии поверхностно-активных ионов и без них, при нулевом значении поверхностного заряда в обоих случаях.

В литературе имеются данные по влиянию некоторых поверхностно-активных веществ на перенапряжение. Однако, эти вещества

имеют сложное строение (хинин³, кодеин, морфий и др.⁴) и неустойчивы по отношению к катодному восстановлению; поэтому объяснение их действия на перенапряжение затруднено.

Таких данных, на основании которых можно было бы вопрос о влиянии поверхностно активных веществ подвергнуть теоретическому рассмотрению, мы в литературе не нашли. Поэтому для проверки приведенных выше положений мы провели настоящую работу по измерению перенапряжения на ртутном катоде в присутствии таких адсорбционно активных ионов, которые не подвергаются на катоде никаким химическим изменениям.

Аппаратура и метод измерения

Измерение перенапряжения проводилось в двух приборах, отличающихся друг от друга, главным образом, величиной катода и способом обновления его поверхности. Так как оба эти прибора, помимо данной работы, нам служат и в других исследованиях перенапряжения на ртутном катоде, то мы их опишем здесь подробно.

Метод обновляемой ртутной капли

Прибор для измерения по этому методу¹⁾ состоял из центрального резервуара *B* (рис. 1), представляющего собой катодное пространство, и бокового анодного сосуда *A*, отделенного от резервуара *B* внутренней притертой пробкой *p*²⁾. Ртуть наливается в резервуар *G*. При помощи крана *m* подается желаемого размера капля ртути на плоскую поверхность конца капиллярной трубки *q*, где она и служит в качестве основного катода *K*₁. Подводка к нему тока осуществлялась посредством наполненной ртутью трубки с впаянной платиновой проволокой *l*. Анодом служила платиновая пластинка площадью около 5 см². Исследуемый раствор наливался в резервуар *D* и также в небольшой сосудик *c*, и затем пропускался водород, получаемый электролизом и очищаемый обычным способом. Пропускаемый водород насыщался парами исследуемого раствора в сосудике *c*, затем проходил через весь прибор и через раствор в резервуаре *D*. Таким образом, водород пропускался в течение 10—12 час. до полного освобождения от следов кислорода как всего прибора, так и раствора. После этого раствор из резервуара *D* помощью давления водорода переводился в катодное пространство, а из последнего поднятием пробки *p* в анодный сосуд *A*. В катодном пространстве раствор подвергался электролитической очистке от следов различного рода деполяризующих катодного катода *K*₂ и того же анода *A* током силой $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ А в течение 12—24 час., сначала при пропускании водорода, а затем, после смены ртути добавочного катода, без него. При измерении потенциала основного катода дополнительный катод всегда оставался под слабой поляризацией; для этого в цепь этого дополнительного катода включалось сопротивление в 20 000—30 000 ом. Капля ртути, представляющая собою основной катод, перед каждым новым измерением обновлялась; ртуть при этом вливалась в дополнительный катод. Размер капли определялся при помощи микроскопа с окулярным микрометром, для этого измерялась величина горизонтального диаметра *a*, высота капли *b* и диаметр основания *d*. Из этих данных вычислялась площадь поверхности катода,

¹⁾ Сконструирован Б. Н. Кабановым в Институте им. Карпова.

²⁾ Во многих опытах анод был отделен от катодного пространства при помощи специального сифона.

которая в наших опытах была равна $0,12—0,13 \text{ см}^2$. Измерение потенциала катода производилось по водородному электроду h в том же исследуемом растворе, соединенном с основным сосудом трубкой с краном и капилляром, доходящим почти до самой поверхности катода. Измерение потенциала, таким образом, давало непосредственно величину перенапряжения. Во время опыта все шлифы и краны были смочены водой и залиты ртутью. Этот

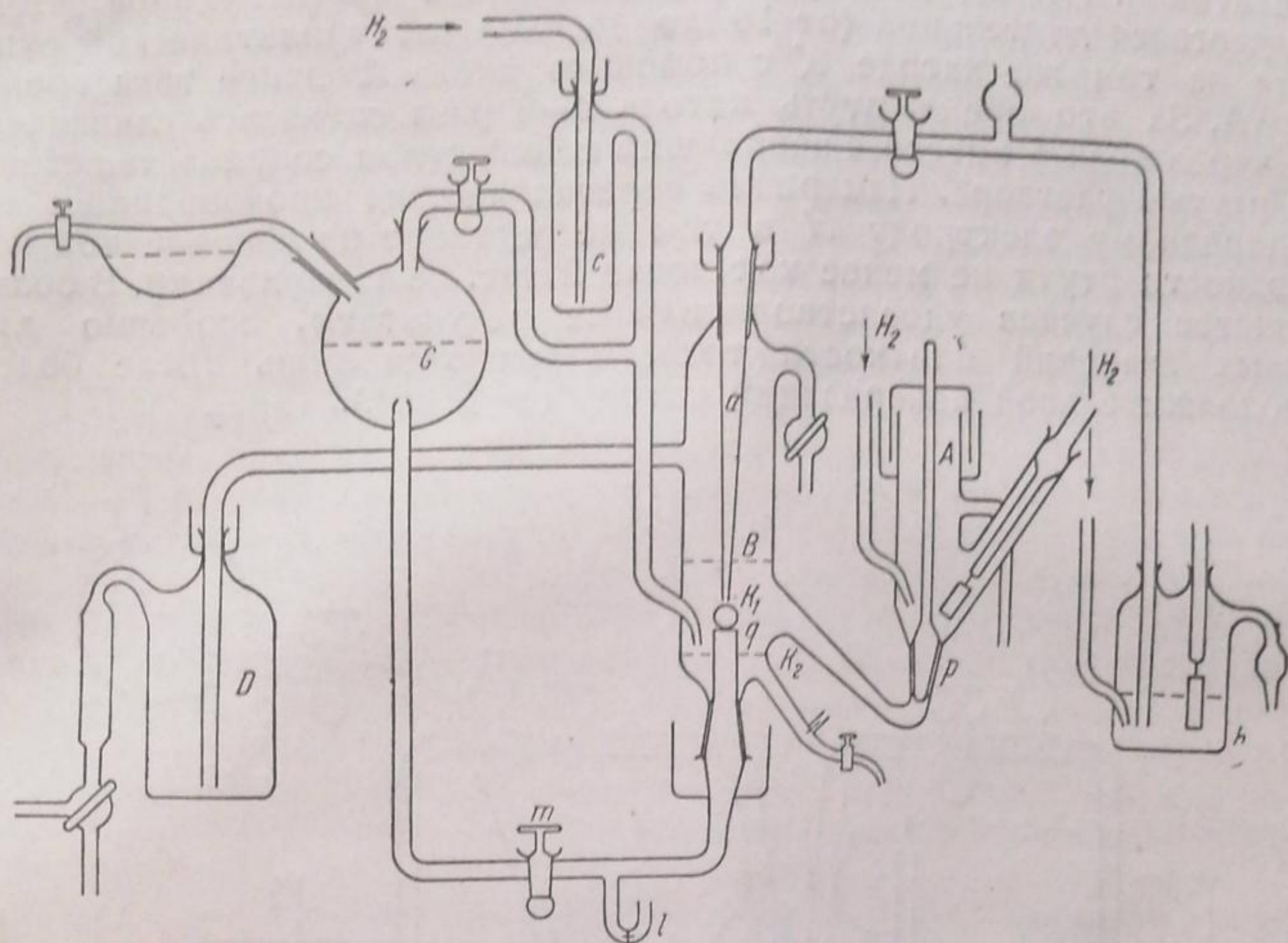


Рис. 1

метод позволяет производить измерения перенапряжения при плотности тока примерно от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ и обладает тем преимуществом, по сравнению с другими методами, что катод, оставаясь во время измерения по существу стационарным, может быть легко и быстро сменен¹⁾. Таким образом, можно получать чистую, обновленную поверхность и многократно проверять на ней результаты измерения. Недостатком этого метода является большая трудность получить воспроизводимые результаты при плотностях тока ниже $5 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$. В этом отношении второй метод измерения на большом ртутном катоде обладает существенным преимуществом.

Метод измерения на большом ртутном катоде

На рис. 2 показан чертеж прибора с большим ртутным катодом, в котором производилась проверка результатов, полученных на малом катоде. Исследуемый раствор наливался сначала в сосуд a . После освобождения раствора, а также всего прибора от следов кислорода длительным (12—18 час.) пропусканием хорошо очищенного водорода, посредством давления последнего раствор из резер-

¹⁾ В этом отношении этот метод выгодно отличается от капельного ртутного катода, на котором при определении истинной плотности тока требуется учитывать эффекты, связанные с изменением поверхностного натяжения ртути с поляризацией, а также с непрерывным вытеканием ее из капилляра.

вуара *a* переводился в катодную часть прибора *b*. Хорошо промытая и многократно перегнанная в вакууме ртуть из середины резервуара *t* подавалась в измерительный сосудик, где и служила катодом. Площадь поверхности его равнялась $\sim 10 \text{ см}^2$. Объем раствора — 25 см^3 . Ток к катоду подводился снизу через узкую трубку со ртутью и впаянную в нее Pt-проволоку. Это предотвращало возможность проникновения в катодное пространство ртути, соприкасавшейся с платиной. Исследуемый раствор в катодной части прибора затем подвергался длительной (от 18 до 48 час.) электролитической очистке на том же катоде *K* с помощью анода *A* силой тока около 10^{-4} А . За это время ртуть катода 2—3 раза сменялась сливанием ее через кран *l* вместе с небольшим количеством соприкасавшегося с ней раствора. Измерение перенапряжения производилось по водородному электроду *H* в том же растворе на обновленной поверхности ртути не менее как после 2 час. ее поляризации. В большинстве случаев удовлетворительные результаты, особенно для малых значений плотности тока, получаются лишь после более продолжительной поляризации катода (4—6 час.).

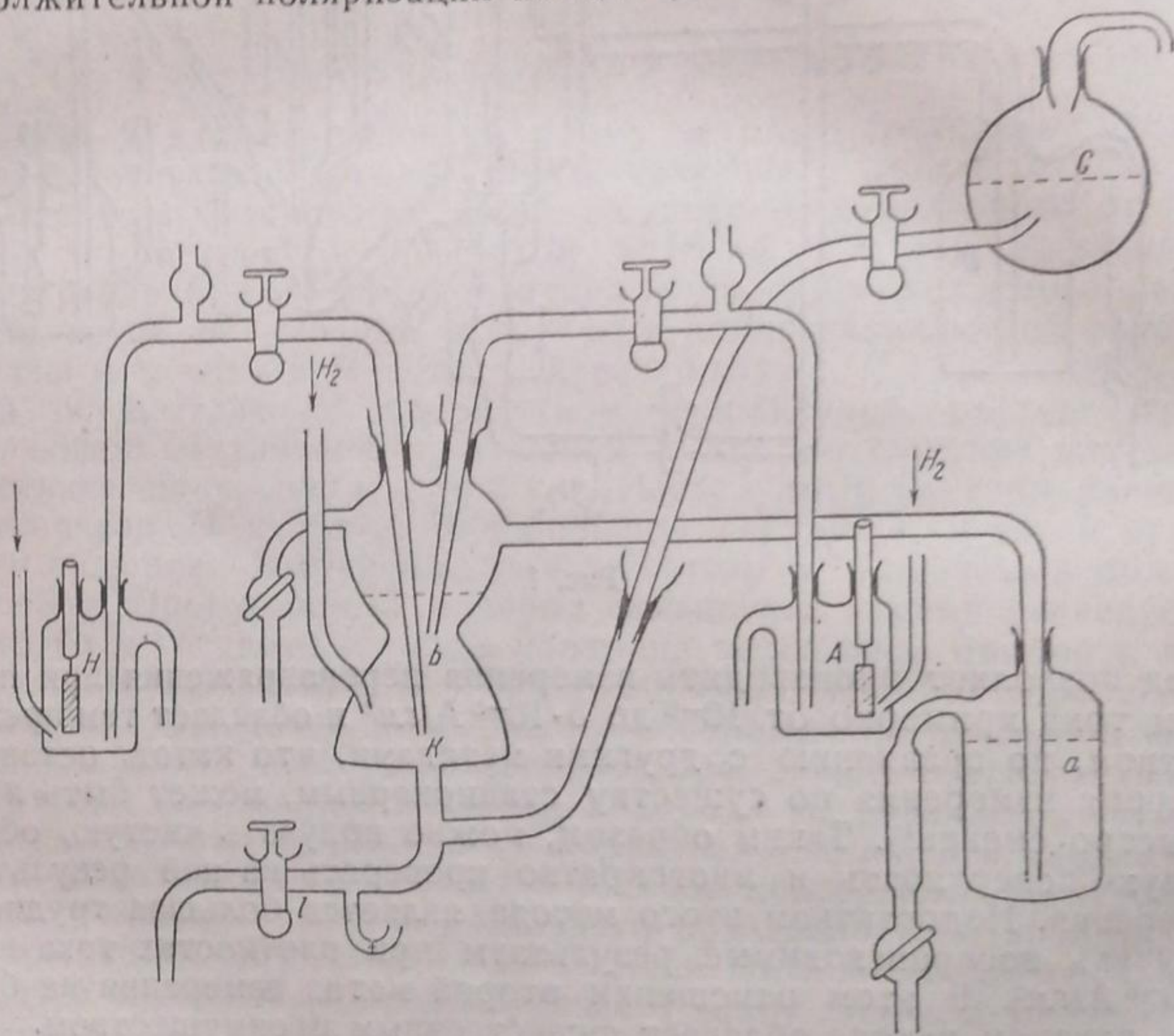


Рис. 2

При соблюдении всех условий описанного выше метода, в этом приборе можно получить воспроизводимые результаты до плотности тока $10^{-7}—10^{-8} \text{ А/см}^2$.

Употреблявшиеся для растворов соли 3—4 раза перекристаллизовывались и для удаления органических веществ прокаливались при $500—600^\circ$. Особо тщательная очистка требовалась для иодистого калия. Последний очищался 3—4-кратной кристаллизацией. Выпаривание насыщенных растворов производилось на электрической плитке в токе чистого водорода в защищенном от действия света месте. После охлаждения раствора в токе водорода выпавшие кристаллы отфильтровывались через стеклянный фильтр. Затем они

сушились и прокаливались при t до 500° в электрической печи также в атмосфере водорода. Соляная кислота очищалась 3-кратной перегонкой химически чистого препарата Мерк в аппарате с высоким дефлегматором. Раствор иодистого калия и соляной кислоты перед смешиванием насыщались водородом в отдельных сосудах и затем давлением водорода переливались в катодную часть прибора для измерения. Температура опытов была около 20° . Колебание значений потенциала, измеренного в отдельных опытах, составляло ± 3 мВ, а при плотности тока ниже 10^{-5} — около $\pm (5-6)$ мВ. В области малых значений плотности тока трудность получения воспроизводимых результатов в первую очередь связана с деполяризующим влиянием загрязнений, находящихся как в растворе, так и в ртути, кроме того, стационарное состояние равновесия в присутствии поверхностно активных ионов при малых плотностях тока устанавливается, повидимому, очень медленно. Это последнее заключение можно сделать из того факта, что прямой (от меньших к большим плотностям тока) и обратный ход кривой $\eta - \lg i$ в определенной области ее течения не совпадают между собой. Если после медленного снятия обратного хода кривой быстро снимать прямой ход, то вначале точки ложатся почти на той же кривой, а затем в области, где наклон кривой возрастает, кривые расходятся и сходятся снова при более высоких плотностях тока. Получающаяся при этом гистерезисная петля для раствора КИ находится в области сравнительно больших значений плотности тока

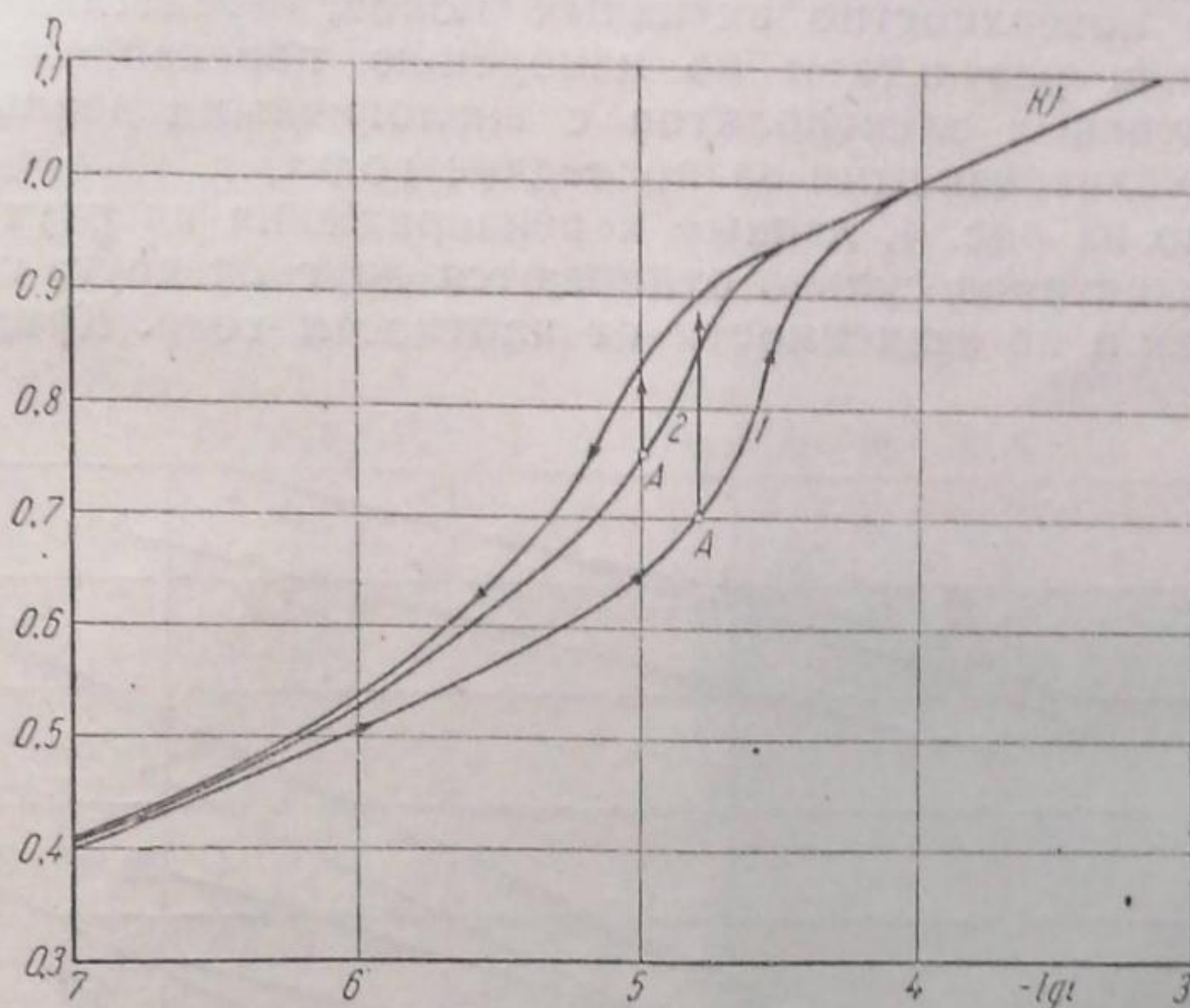


Рис. 3. Кривые перенапряжения при прямом и обратном ходе поляризации в подкисленном растворе КИ. 1 — быстрое увеличение; 2 — медленное увеличение поляризации

($5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$ А/см²) (рис. 3), в то время, как у KBr и KCl она значительно менее ярко выражена и лежит при более низких значениях плотности тока. Чем медленней снимается прямой ход поляризации, тем меньше расхождение кривых (рис. 3, кривые 1 и 2). У раствора Na₂SO₄ такого эффекта не наблюдалось.

Если остановиться в какой-либо точке на кривой прямого хода поляризации, например А, то перенапряжение будет медленно и равномерно подниматься до совпадения с верхней кривой медленного обратного хода поляризации. Это возрастание потенциала при

постоянной плотности тока в области гистерезисной петли происходит тем быстрее, чем выше плотность тока.

Эти факты могут привести к выводу, что при уменьшении плотности тока происходит медленная адсорбция ионов на электроде, снижающая перенапряжение. При увеличении же плотности тока и одновременно отрицательного значения потенциала катода происходит медленный процесс десорбции этих ионов и соответственное возрастание перенапряжения.

Однако, ввиду того, что после длительной катодной поляризации электрода расхождения прямого и обратного хода кривой значительно уменьшаются, сейчас еще нельзя сказать, в какой мере при образовании гистерезисной петли оказывает влияние медленность указанного выше процесса десорбции ионов и в какой мере — влияние деполяризующих электрод загрязнений.

В дальнейшем в этой работе мы приводим данные для сравнительно медленно снятого обратного хода кривой (т. е. от больших к меньшим значениям плотности тока) после длительной катодной очистки и поляризации катода при небольшой плотности тока. Длительную поляризацию катода легче осуществить на большом катоде, поэтому на последнем можно значительно дальше продвинуться в область малых значений плотности тока. Для средних и больших значений плотности тока оба метода дают совершенно совпадающие результаты.

Прежде чем перейти к рассмотрению полученных нами данных по влиянию поверхностно активных ионов, представляет интерес сравнить наши результаты по измерению перенапряжения в растворах неактивных электролитов с аналогичными данными других авторов, опубликованными за последние годы.

Как видно на рис. 4, данные перенапряжения на ртутном катоде у различных авторов сильно отличаются друг от друга как по своей величине, так и по зависимости от плотности тока. Кривая 1 выра-

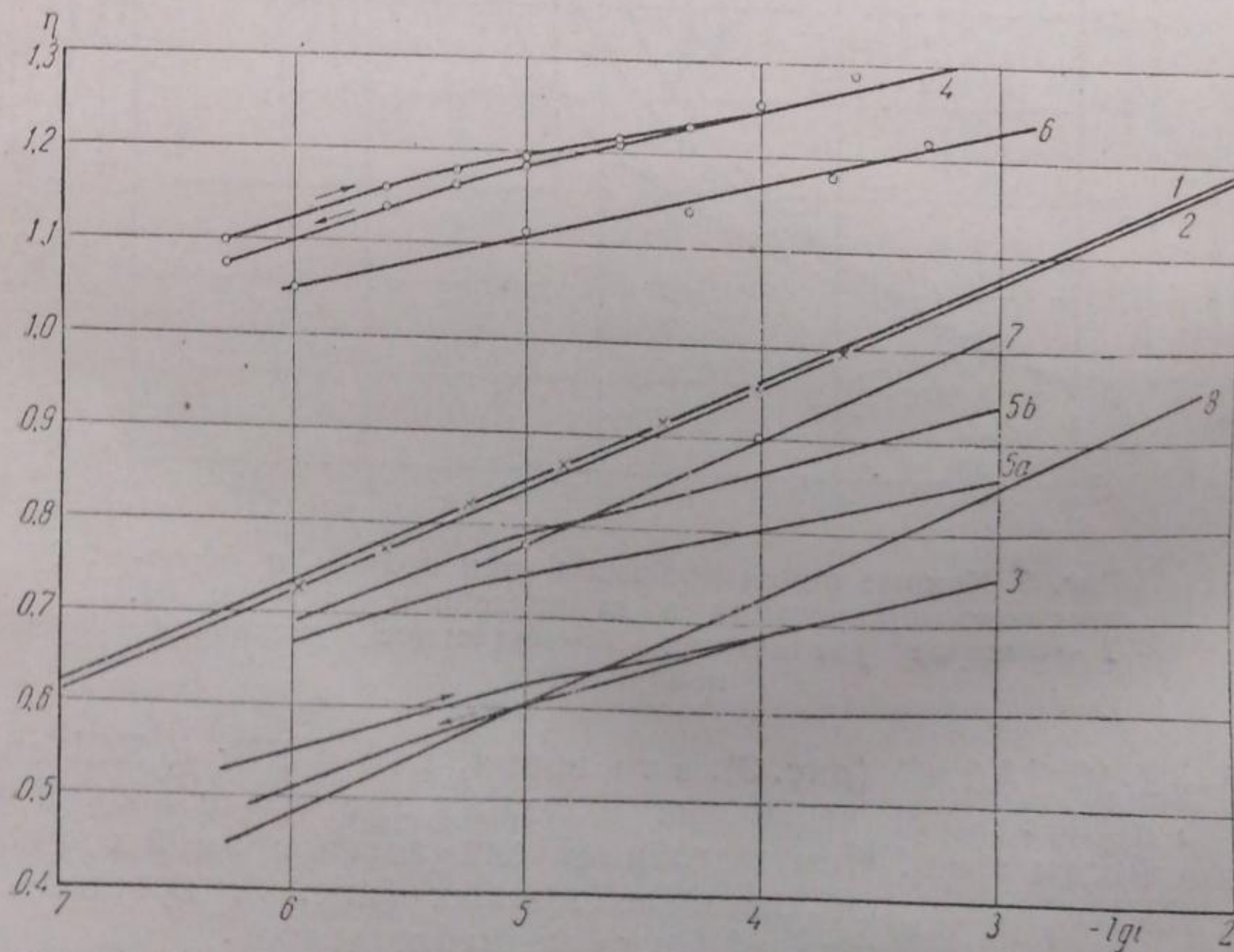


Рис. 4. Кривые: $\eta - \lg i$ на ртутном катоде: 1 — результаты наших измерений в 0,1N HCl; 2 — то же в 1N H₂SO₄; 3, 5a и 5b — по данным Нарай-Шабо в 2N HCl; 4 и 6 — то же в 2N H₂SO₄; 7 — по данным Новосельского в 0,5N H₂SO₄; 8 — по данным Харкина и Адамса в 0,1N H₂SO₄.

жает результаты наших измерений в $0,1\text{ N HCl}$ и кривая 2 — в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ при 20° . Крестики на кривой 1, выражающие результаты измерения Левиной и Заринского² для $0,1\text{ N HCl}$, исправленные на небольшое различие в температуре, показывают хорошее совпадение с нашими данными. Коэффициент наклона прямой b для первого раствора равен $0,120$, а для второго — $0,117\text{ V}$. Кривая 3 дает зависимость $\eta - \lg i$ в 2 N HCl и 4 — в $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ по измерениям Нарай-Шабо⁵. В другой работе⁶ этот же автор дает более высокое значение η для HCl (кривые 5а и 5б) и несколько менее высокое — для H_2SO_4 (кривая 6). Однако, по сравнению с нашими данными, перенапряжение в обоих случаях сильно снижено для HCl и сильно превышено для H_2SO_4 . Коэффициент наклона кривых во всех случаях чрезвычайно мал (от $0,055$ до $0,075\text{ V}$). Это расхождение, и в особенности увеличение перенапряжения в H_2SO_4 на $0,2$ и $0,3\text{ V}$, по сравнению с нашими данными, нельзя объяснить какими-либо загрязнениями. Кривая 7 представляет результаты опытов Новосельского⁷ в $0,5\text{ N H}_2\text{SO}_4$ и кривая 8 Харкинс и Адамс⁸ в $0,1\text{ N H}_2\text{SO}_4$. Наклон кривых в обоих случаях совпадает с таковым в наших опытах, однако, величина η у первого автора снижена на 65 mV , а у второго — на 200 mV . В пределах данных двух последних авторов были получены значения для перенапряжения и другими авторами⁹. Если не считать работы Нарай-Шабо с H_2SO_4 , расхождение данных для которой трудно как-либо объяснить, то снижение величины перенапряжения у других авторов можно объяснить несовершенством метода, который не вполне исключает влияние загрязнений, деполяризующих потенциал катода.

Опытные данные и обсуждение результатов

На рис. 5 мы приводим кривые $\eta - \lg i$, снятые на большом ртутном катоде при 20° в следующих растворах:

Na_2SO_4	$1\text{ N} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$0,1\text{ N}$
KCl	$1\text{ N} + \text{HCl}$	$0,1\text{ N}$
KBr	$1\text{ N} + \text{HCl}$	$0,1\text{ N}$
KJ	$1\text{ N} + \text{HCl}$	$0,1\text{ N}$

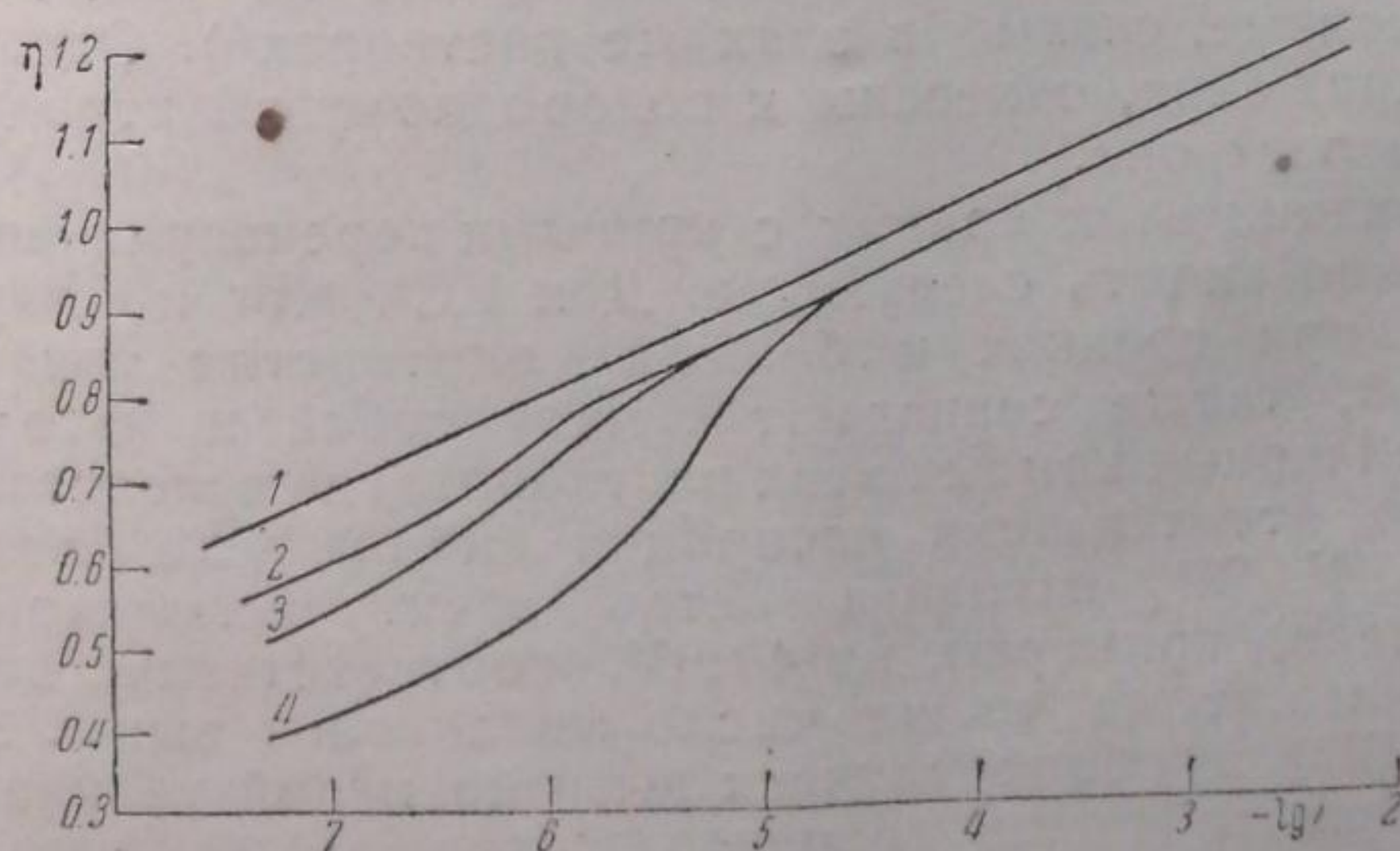
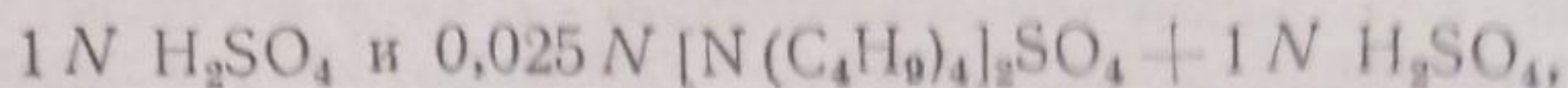


Рис. 5. Кривые: 1 — $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{ N H}_2\text{SO}_4$; 2 — $1\text{ N KCl} + 0,1\text{ N HCl}$; 3 — $1\text{ N KBr} + 0,1\text{ N HCl}$; 4 — $1\text{ N KJ} + 0,1\text{ N HCl}$

На рис. 6 — кривые $\eta - \lg i$ в растворах:



снятые по методу сменяемой ртутной капли.

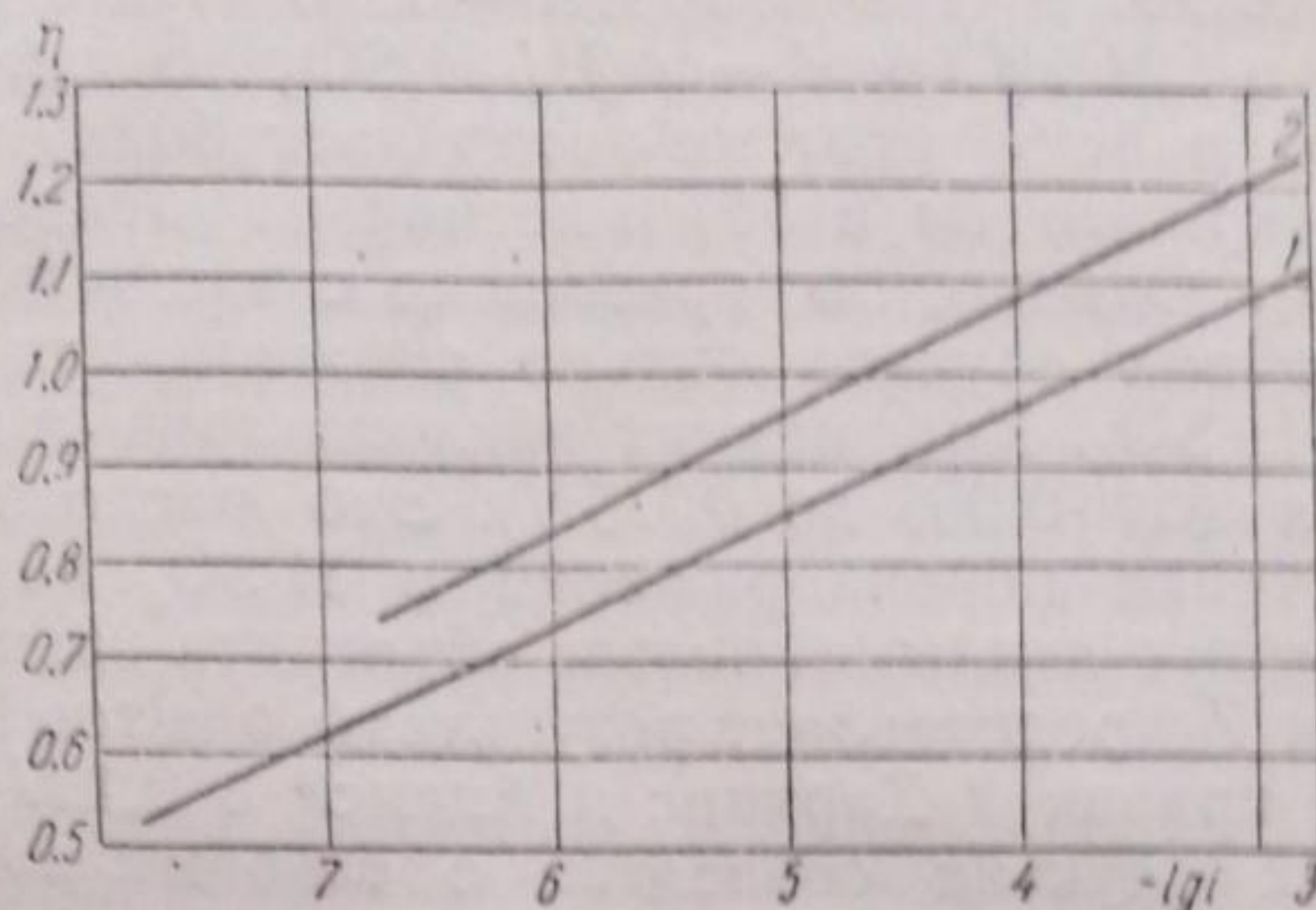


Рис. 6. Кривые: 1 — $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$; 2 — $1\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,025\text{ N [N(C}_4\text{H}_9)_4]_2 \cdot \text{SO}_4$

При рассмотрении кривых рис. 5 и 6 обращают на себя внимание следующие факты. Кривые для KCl, KBr и KJ, начиная с плотности тока, примерно равной $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ и выше, совпадают между собой. Кривая перенапряжения в подкисленном растворе Na_2SO_4 лежит выше на 40 mV, чем в подкисленных растворах галоидных солей, а в 1 N серной кислоте в присутствии $[\text{N(C}_4\text{H}_9)_4]_2 \cdot \text{SO}_4$ на 120 mV выше, чем в чистой $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$. С другой стороны, зависимость перенапряжения от плотности тока в растворе Na_2SO_4 , как и в H_2SO_4 , представляет собой прямую линию с коэффициентом наклона в 0,116—0,118 V во всей исследованной области от 10^{-8} до 10^{-2} A/cm^2 . У остальных же солей при малых значениях плотности тока происходит изменение наклона кривой. Этот перегиб кривой раньше, чем у других солей, начинается у KJ (при $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), затем у KBr ($5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) и, наконец, у KCl ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$). Нарушение прямолинейного течения кривых $\eta - \lg i$ при малых значениях плотности тока в галоидных солях несомненно вызвано адсорбцией аниона. Для того чтобы доказать это заключение, следует рассмотреть представленные на рис. 7 электрокапиллярные кривые, снятые в этих же растворах¹⁾. Они, как и кривые перенапряжения, отнесены к водородному электроду в том же исследуемом растворе.

При сравнении этих кривых с кривыми перенапряжения в первую очередь можно видеть следующее. Для KCl, KBr и KJ кривые перенапряжения при средних и больших плотностях тока совпадают между собой, также совпадают между собой и катодные ветви электрокапиллярных кривых этих растворов, где вследствие электростатического отталкивания адсорбция аниона уже близка к нулю. У раствора Na_2SO_4 катодная ветвь электрокапиллярной кривой сдвинута влево, примерно, на 40 mV, соответственно этому и кривая $\eta - \lg i$ лежит на то же число милливольт выше. Это смещение для Na_2SO_4 в обоих случаях вызвано малой величиной коэффициента активности ионов водорода в этом растворе по сравнению с другими растворами, что было показано непосредственным измерением в этих растворах водородного обратимого потенциала

¹⁾ Измерения выполнены студ. П. В. Агарковым.

по отношению к постоянному (каломельному) электроду. Действительно, если ψ_1 постоянно, уменьшение концентрации ионов водорода, согласно уравнению (1a), приводит к увеличению перенапряжения в меру изменения $\frac{RT}{F} \ln [H]$.

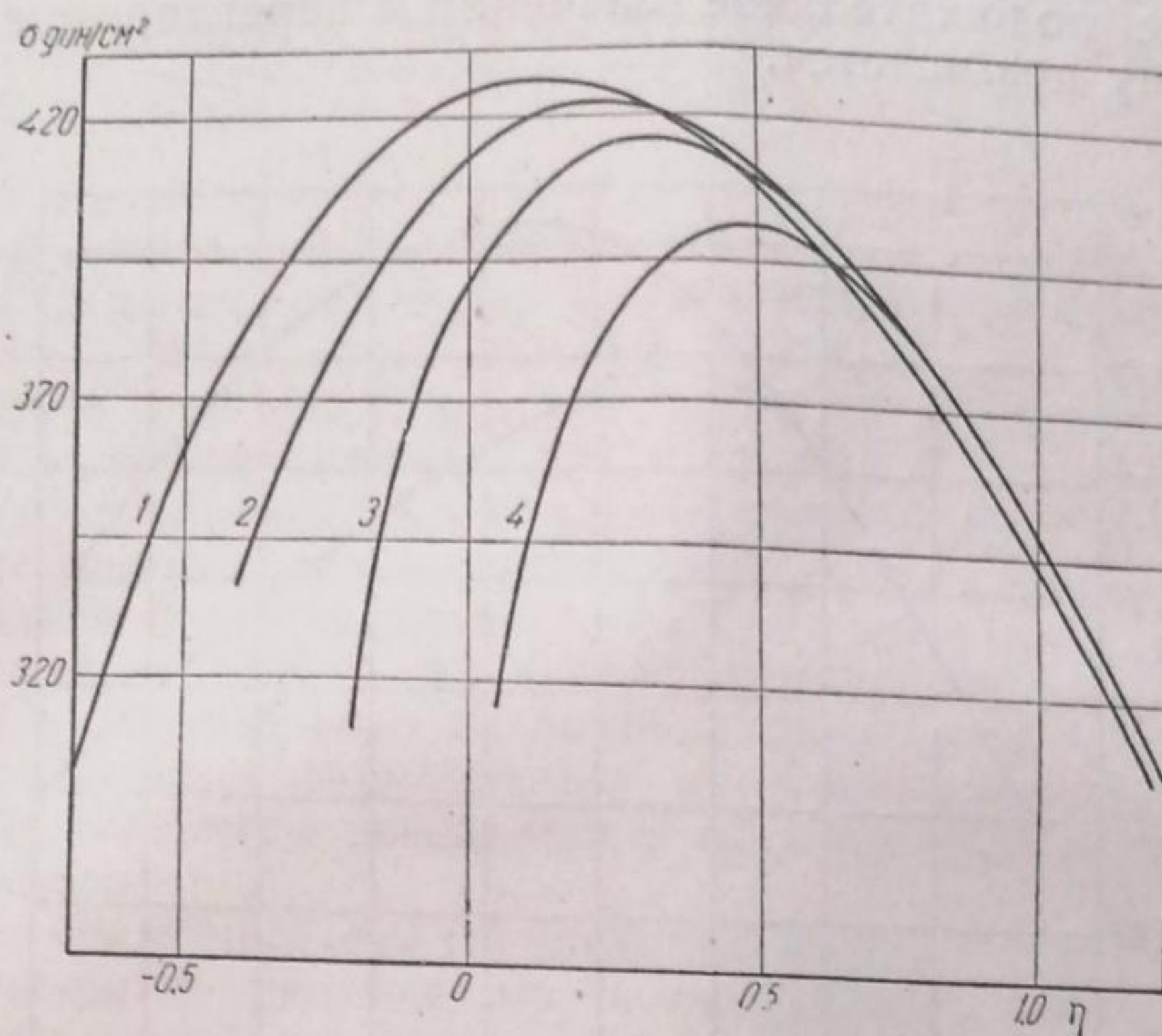


Рис. 7. Электрокапиллярные кривые в подкисленных растворах. 1 — Na_2SO_4 ; 2 — KCl ; 3 — KBr ; 4 — KJ , измеренные по отношению к водородному электроду

Можно ожидать, что отклонение от прямолинейного течения кривой $\eta - \lg i$ и начало аномального снижения перенапряжения должно происходить при тех потенциалах, при которых уже адсорбируется данный анион. Потенциал, при котором начинается адсорбция аниона, φ_s , может быть найден из электрокапиллярных кривых. Для определения φ_s мы выбрали ту точку на электрокапиллярной кривой, которая соответствует снижению поверхностного натяжения на $0,5 \text{ дин/см}$. Эта величина у раствора KJ и KBr определялась из сравнения с кривой для раствора KCl . Отрицательные ветви электрокапиллярных кривых этих трех растворов совпадают между собой. Для кривой раствора KCl φ_s определялась по отношению к электрокапиллярной кривой Na_2SO_4 , для чего она сдвигалась так, чтобы нижние части катодной ветви кривых для обоих растворов совместились. Потенциал, при котором начинается расхождение течения кривых по сравнению с течением кривой для Na_2SO_4 , значительно более отрицателен, чем φ_{max} этого раствора (у KCl на $0,27 \text{ V}$, у KBr — на $0,33 \text{ V}$ и у KJ на $0,31 \text{ V}$).

Обозначим через φ_η тот потенциал, при котором кривая перенапряжения отклоняется от прямолинейного течения на наименьшее определяемое опытом значение ($0,005 \text{ V}$). Из сравнения столбцов 6 и 7 табл. 1 видно, что φ_η и φ_s не совпадают между собой, а именно φ_η лежит при более отрицательных потенциалах, чем φ_s . Повидимому, очень малая величина адсорбции, не обнаруживаемая еще по электрокапиллярным кривым, уже может вызвать заметное снижение перенапряжения.

У сульфата тетрабутиламмония адсорбционно активным является катион; это видно из смещения φ_{max} электрокапиллярной кривой

в анодную сторону (рис. 8)¹⁾. Ввиду этого адсорбция его происходит преимущественно при потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, а потому весь эффект, связанный с внедрением этого катиона в поверхностный слой, как это видно из рис. 6, можно наблюдать при средних и больших плотностях тока. Вследствие адсорбции катиона ψ_1 -потенциал принимает более положительное значение и перенапряжение соответственно этому повышается.

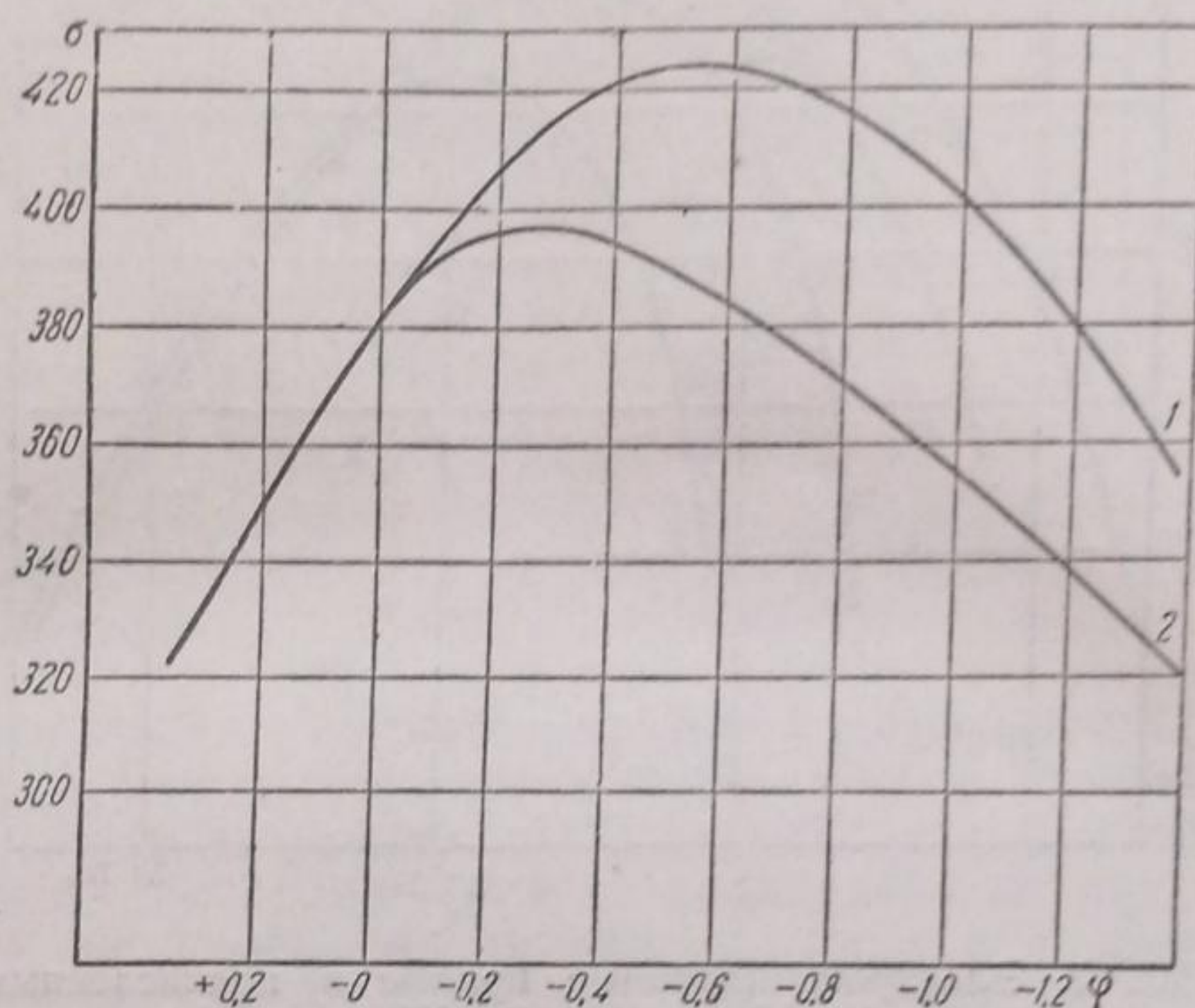


Рис. 8. Электрокапиллярные кривые 1 — в 1N H_2SO_4 , 2 — в 1N $H_2SO_4 + 0,0025N [N(C_4H_9)_4]_2 \cdot SO_4$, измеренные по отношению к 1N каломелевому электроду

Переходя к самой величине изменения перенапряжения $\Delta\eta$, происходящего вследствие адсорбции ионов (оно может быть найдено из сравнения действительного перенапряжения с продолжением той части кривой $\eta - \lg i$, где не происходит адсорбции активных ионов), можно ожидать, что $\Delta\eta$ должно иметь тот же порядок, что и изменение величины ψ_1 -потенциала. Эта последняя величина для области потенциалов, близких к $\varphi_{\max}$ этого раствора, может быть найдена из смещения электрокапиллярного максимума по сравнению с кривой неактивного электролита, например Na_2SO_4 .

В табл. 1 приведены данные для всех измеренных растворов: 2-я графа — $\varphi_{\max}$, измеренный по отношению к нормальному каломелевому электроду; 3-я графа — изменение ψ_1 потенциала, равное $\Delta\varphi_{\max}$; 4-я графа — снижение перенапряжения $\Delta\eta$ (при $\lg i = -7$); 5-я графа $\varphi_{\Delta\eta}$, значение φ , при котором определялось $\Delta\eta$; 6-я графа — потенциал φ_η , при котором поляризационная кривая начинает отклоняться от своего прямолинейного течения; 7-я графа — потенциал φ_s , при котором по электрокапиллярным кривым начинается специфическая адсорбция²⁾.

Наиболее удовлетворительное качественное объяснение влияния аниона соли на перенапряжение можно дать, исходя из уравнения (2), т. е. приписав это влияние изменению величины ψ_1 -потенциала. Из

¹⁾ Эти электрокапиллярные кривые сняты С. Безуглым и даны по отношению к 1N каломелевому электроду.

²⁾ 5, 6, 7 — по отношению к водородному электроду в том же растворе.

Т а б л и ц а 1

Электролит	$\varphi_{\max}$	$\Delta\varphi_{\max} = \Delta\varphi_1$	$\Delta\eta$	$\varphi\Delta\eta$	$\varphi\eta$	$\varphi\sigma$
Na_2SO_4	-0,480	—	—	—	—	—
KCl	-0,560	-0,080	-0,050	-0,6	-0,79	-0,50
KBr	-0,653	-0,173	-0,105	-0,55	-0,86	-0,65
KI	-0,820	-0,340	-0,230	-0,425	-0,94	-0,80
$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}$.	-0,230	+0,25	+0,120 ¹⁾	—	—	—

столбцов 3 и 4 табл. 1 видно, однако, что в случае галоидных анионов Cl, Br' и J' в ур-нии (2) перед ψ_1 -потенциалом требуется поставить эмпирический коэффициент, равный примерно 0,6.

Так как изучаемые растворы не являются разбавленными, то нельзя ожидать количественного согласования получаемых данных с ур-нием (2), которое выведено для разбавленных растворов, в предположении, что законы для идеальных растворов могут быть приложены к ионам в двойном слое.

Помимо этого не совсем правильно перенесение ψ_1 -потенциала, находимого из смещения $\varphi_{\max}$, на более отрицательную область потенциалов, при которых определялось $\Delta\eta$. Только в случае KJ электрокапиллярный максимум находится в области кривых $\eta - \lg i$, доступной измерению.

При выводе уравнений (1) и (2) предполагается, что влияние ψ_1 -потенциала сводится к увеличению концентрации ионов водорода в поверхностном слое, согласно закону распределения Больцмана. В нашем случае такой расчет, в особенности в случае KJ, у которого ψ_1 -потенциал велик, привел бы к концентрациям, не имеющим физического смысла.

Можно себе представить, что электростатическое притяжение адсорбированных анионов создает для ионов водорода в поверхностном слое условия, подобные тем, которые имеются в крепких водных растворах галоидоводородных кислот. В последних рост реакционной способности ионов водорода происходит не за счет возрастания его концентрации, а за счет частичной дегидратации. Очевидно, что в этих условиях уравнения (1) и (2) могут иметь лишь полуколичественное значение.

В ы в о д ы

1. Описаны два прибора для измерения перенапряжения на ртутном катоде.

2. Измерено перенапряжение водорода на ртути, а также электрокапиллярные кривые в подкисленных растворах Na_2SO_4 , KCl, KBr, KJ и $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2 \cdot \text{SO}_4$.

3. Найдено, что, в качественном согласии с теорией А. Н. Фрумкина зависимости перенапряжения от ψ_1 -потенциала (потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла), поверхностно активные анионы понижают, а поверхностно активные катионы повышают перенапряжение водорода.

4. Величина изменения перенапряжения составляет от 0,5 до 0,7 величины сдвига максимума электрокапиллярных кривых в тех же растворах по сравнению с таковым в растворе неактивного электролита (например, Na_2SO_4).

¹⁾ По сравнению с кривой для 1 N H_2SO_4 при $i = 10^{-4}$.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за предложенную им тему и ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Москва
МГУ и Институт физической химии
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
4 января 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, Z. physik. Chem., A **164**, 121, 1933; Acta Physicochimica URSS, **7**, 475, 1937.
2. Левина и Заринский, Acta Physicochimica URSS, **6**, 491, 1937; **7**, 485, 1937.
3. Herasymenko и Šlender, Coll. Czech. chem. comm., **6**, 204, 1934.
4. Pech, Coll. Czech. chem. comm., **6**, 190, 1934.
5. Nagy-Szabo, Naturwiss., **25**, 12, 1937.
6. Nagy-Szabo, Z. physik. Chem., **181**, 367, 1938.
7. Новосельский, Журнал физич. химии, **11**, 369, 1938.
8. Harkins и Adams, J. Phys. Chem., **29**, 215, 1925.
9. Bowden и Rideal, Proc. Roy. Soc., **120**, 59, 1938.
10. Bowden, ibid., **126**, 107, 1929.