К ПРИМЕНЕНИЮ КАПЕЛЬНОГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

З. А. Иофа и *А. Н. Колычев*

Капельный ртутный электрод в последнее время получил широкое распространение в различных электрохимических исследованиях [1]. Этому способствовала простота его осуществления, а также идеально чистая поверхность электрода, получающаяся благодаря постоянному ее обновлению. Благодаря этому капельный электрод получил особенно большое распространение в полярографическом методе [2]. Гейровский и его школа [3] приписывают капельному электроду особые, присущие лишь ему одному, свойства. Водородное перенапряжение на капельном электроде, по мнению этих авторов, значительно выше и более соответствует истинному значению, чем на стационарном ртутном электроде. Лишь на капельном катоде можно обнаружить, по уменьшению водородного перенапряжения, ничтожное количество примесей в электролите [4].

Необходимо заметить, однако, что до сих пор еще не появлялось тщательных и точных экспериментальных работ, в которых сравнивались бы величины водородного перенапряжения, получаемые на капельном и стационарном ртутном электроде.

С другой стороны, экспериментальные данные для водородного перенапряжения на стационарном ртутном катоде, как было уже нами показано [5], у различных авторов, даже в самых последних работах, сильно отличались друг от друга, а потому не могли служить мерой сравнения.

Если оставить пока вопрос о расхождении самой величины перенапряжения и обратить внимание на зависимость этой величины от различных факторов, например от плотности тока или температуры, то в количественной оценке их влияния с помощью этих двух методов также имеются разногласия. Наиболее существенное из них касается зависимости перенапряжения от плотности тока $\left(\frac{d\eta}{d\lg i} = b\right)$. В более старых работах с капельным электродом для коэффициента b были получены сильно отличающиеся друг от друга значения. Боуден [6] дает для него 0,220, Ллойд [7] — от 0,066 до 0,162 (в зависимости от концентрации и природы электролита) и Герасименко [8] — значение 0,087. В то же время на стационарном электроде, по данным многих авторов, $b = 0{,}116 - 0{,}120$ (при 20°) в большом интервале плотности тока.

В более новых работах Гейровский [9] указывает, что коэффициент b зависит, с одной стороны, от скорости вытекания капель ртутного электрода, а с другой — от силы тока. Этот результат, полученный из полярографических данных [10], по мнению Гейровского, вытекает из уравнения для водородного перенапряжения, которое он вывел, принимая адсорбционный механизм для электродного процесса и учитывая заполнение поверхности электрода молекулами водорода. Из этих соображений, при большой скорости образования капель или при очень малых

Scanned by TapScanner

токах, коэффициент b должен приближаться к $2{,}3\frac{RT}{F}(=0{,}058)$. С уменьшением скорости вытекания капель b увеличивается и в пределе на спокойной ртутной поверхности b должен быть равен $2{,}3\frac{2RT}{F}(=0{,}116)$. В условиях, обычных для применения капельного электрода, этот коэффициент должен лежать между $2{,}3\frac{RT}{F}$ и $2{,}3\frac{2RT}{F}$, т. е. должен равняться примерно $2{,}3\cdot 1{,}5\frac{RT}{F}(=0{,}087)$.

В отношении влияния температуры Гейровский указывает, что коэффициент b с увеличением температуры увеличивается меньше, чем это требуется по линейной зависимости от T [9, 10]. В то же время на стационарном электроде, по данным Боудена [11] и одного из авторов этого сообщения, в интервале температур от 0 до 60° С он очень близок к $2{,}3\frac{2RT}{F}$.

В последнее время появились работы с капельным ртутным электродом, посвященные другим вопросам, представляющим значительный теоретический интерес, как например, работа Томеша [12] по вопросу о смещении потенциала полярографической полуволны в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе.

Наличие такого смещения также приводит к выводу, стоящему в противоречии с теорией и с другими опытными данными, полученными на ртутном электроде. Ряд работ, появившихся в последнее время по исследованию самого капельного электрода, касаются, с одной стороны, вопроса о зависимости величины диффузионного тока от различных факторов (и в том числе от величины и скорости вытекания капель) [13], а с другой — различных гидродинамических явлений, появляющихся при известных условиях, как на самом ртутном катоде (самодвижение [14] электрода), так и в растворе, окружающем электрод (конвекционные токи [15] в растворе). Два последних процесса не являются специфической особенностью капельного электрода, так как при сходных условиях появляются также и на стационарном ртутном катоде [14, 16].

При сравнении данных, получаемых помощью капельного и стационарного методов, основной трудностью должно явиться точное определение плотности тока на капельном электроде, так как рабочая площадь электрода меняется по мере образования и роста каждой капли. Эта площадь не будет, поэтому, равна той, которая могла бы быть найдена из веса оторвавшейся от капилляра капли. При более глубоком анализе этого вопроса оказалось, что на пути к вычислению истинной плотности тока, как показано в этой работе, встречаются трудности, связанные также с рядом других факторов.

Экспериментальная часть

На рис. 1 показан прибор, в котором производилось измерение перенапряжения с капельным ртутным катодом.

В сосуд a наливался исследуемый раствор. После освобождения его и всего прибора от следов кислорода длительным пропусканием водорода раствор из сосуда a переливался (давлением водорода) в катодную часть прибора K, который соединен с анодной частью A через кран b. Анодом служила платинированная платиновая пластинка. Исследуемым катодом служили ртутные капли, вытекающие из капилляра K. Ртуть к нему поступала из высокой трубки L и шарика N, соединенных резиновой трубкой с грушей P, наполненной ртутью. Ртуть, находящаяся в шарике N, отделена от ртути в груше P слоем воздуха и потому не загрязняется (вследствие соприкосновения с резиновой трубкой и пылью).

Поднятием уровня груши можно установить любое давление ртути в капилляре, измеряемое высотой столба в трубке L. Для очистки от следов загрязнений, могущих деполяризовать электрод, раствор перед измерением подвергался длительной катодной очистке. Для этого служил большой дополнительный ртутный катод K_2, ток к которому подводился через трубку f. Все шлифы и краны, могущие соприкасаться с раствором или ртутью. смачивались водой (без какой-либо специальной смазки) и заливались ртутью.

Scanned by TapScanner

Для определения веса падающих капель в нижней части катодной ячейки припаян кран, позволяющий спускать отсчитанное количество капель в стаканчик для взвешивания, не нарушая установленного режима электролиза. Устройство этого крана легко уяснить из рис. 2. При первом положении крана капли падают во внутреннюю, довольно широкую камеру крана, при втором — ртуть сливается в стаканчик и при третьем — ртуть и раствор выливаются из ячейки. Измерение потенциала производилось по водородному электроду H (рис. 1) в том же растворе кислоты, соединенному с измеряемым электродом сифоном, конец которого расположен вблизи конца капилляра.

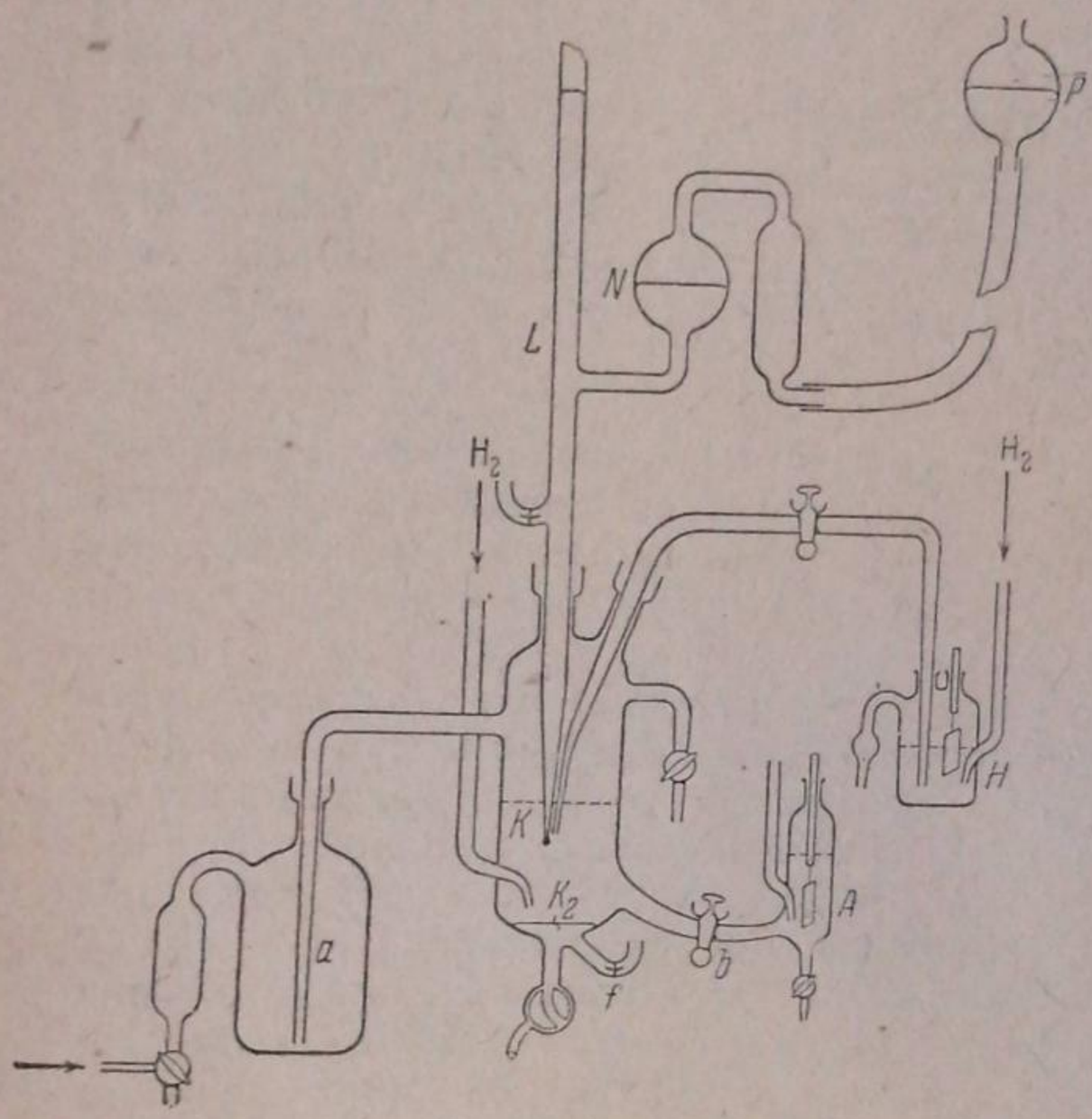

Рис. 1

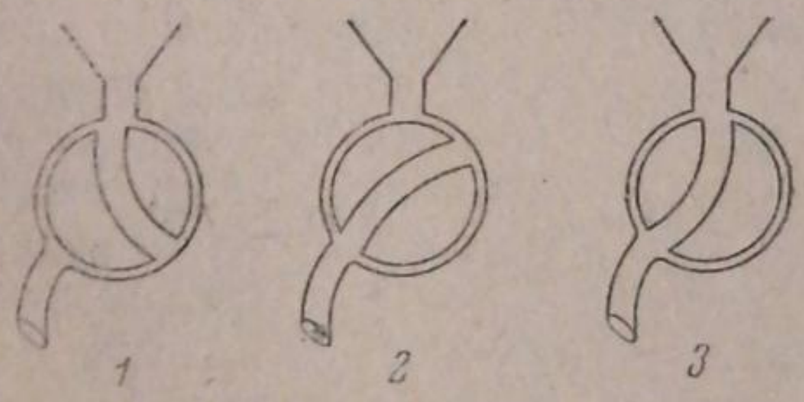

Рис. 2

Для предотвращения колебания тока в поляризационную сеть включалось большое сопротивление (от 0,2 до 0,5 MΩ). Измеряемый потенциал колебался от наибольшего значения при зарождении капли до наименьшего — при ее отрыве. Включая демпфированный гальванометр в качестве нуль-инструмента в компенсационную цепь, мы находили среднее значение перенапряжения. Скорость образования капель в большинстве опытов равнялась одной капле в 2 сек.

Результаты, полученные на капельном электроде, сравнивались с данными, получаемыми на большом ртутном катоде и на малой обновляемой ртутной капле. Оба последних метода измерения перенапряжения уже описаны в предыдущем сообщении [5]. Это описание мы здесь дополним лишь изложением способа расчета рабочей поверхности электрода. Для расчета рабочей площади большого ртутного электрода нужно принять, что он имеет форму диска с закругленными краями. Измеряется диаметр всего диска (d) и высота его (a). Из этих данных вычисляется рабочая площадь такого электрода

$$S = \pi\left(\frac{d-a}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}\pi^2 ad.$$

Стационарный электрод из малой ртутной капли имеет форму эллипсоида вращения по вертикальной оси. Действующая площадь его:

$$S = 2\pi a^2 + \frac{\pi b^2}{\beta}\ln\frac{1+\beta}{1-\beta} - \pi\left(\frac{\delta}{2}\right)^2,$$

a и b — горизонтальная и вертикальная полуоси эллипсоида, $\beta = \frac{\sqrt{a^2-b^2}}{a}$; δ — диаметр окружности прикрепления капли.

Действующая площадь капельного электрода для первого приближенного расчета определялась по уравнению (2) из веса определенного числа падающих капель в данном растворе при постоянной и небольшой силе тока ($i' = 10^{-6}$ A).

На рис. 3 даны кривые $\eta = f(\lg i)$ (i — плотность тока), снятые капельным методом в 0,1, 1 и 6,5 N HCl, а на рис. 4 — в 1 и 5,5 N HBr. Для сравнения на этих же рисунках приведены кривые, снятые стационарным методом.

Кривые, получаемые по обоим указанным выше стационарным методам, как было уже нами показано ранее [5], дают совершенно совпадающие

Scanned by TapScanner

результаты. Что же касается капельного метода, то, как видно из рис. 3 и 4, он дает кривые, отличающиеся как по форме, так и по положению на диаграмме. Для средних значений $\lg i$ капельный метод также дает прямую линию, почти параллельную кривой $\eta = f(\lg i)$ для соответствующего раствора, полученной стационарным методом, но лежащую выше послед-

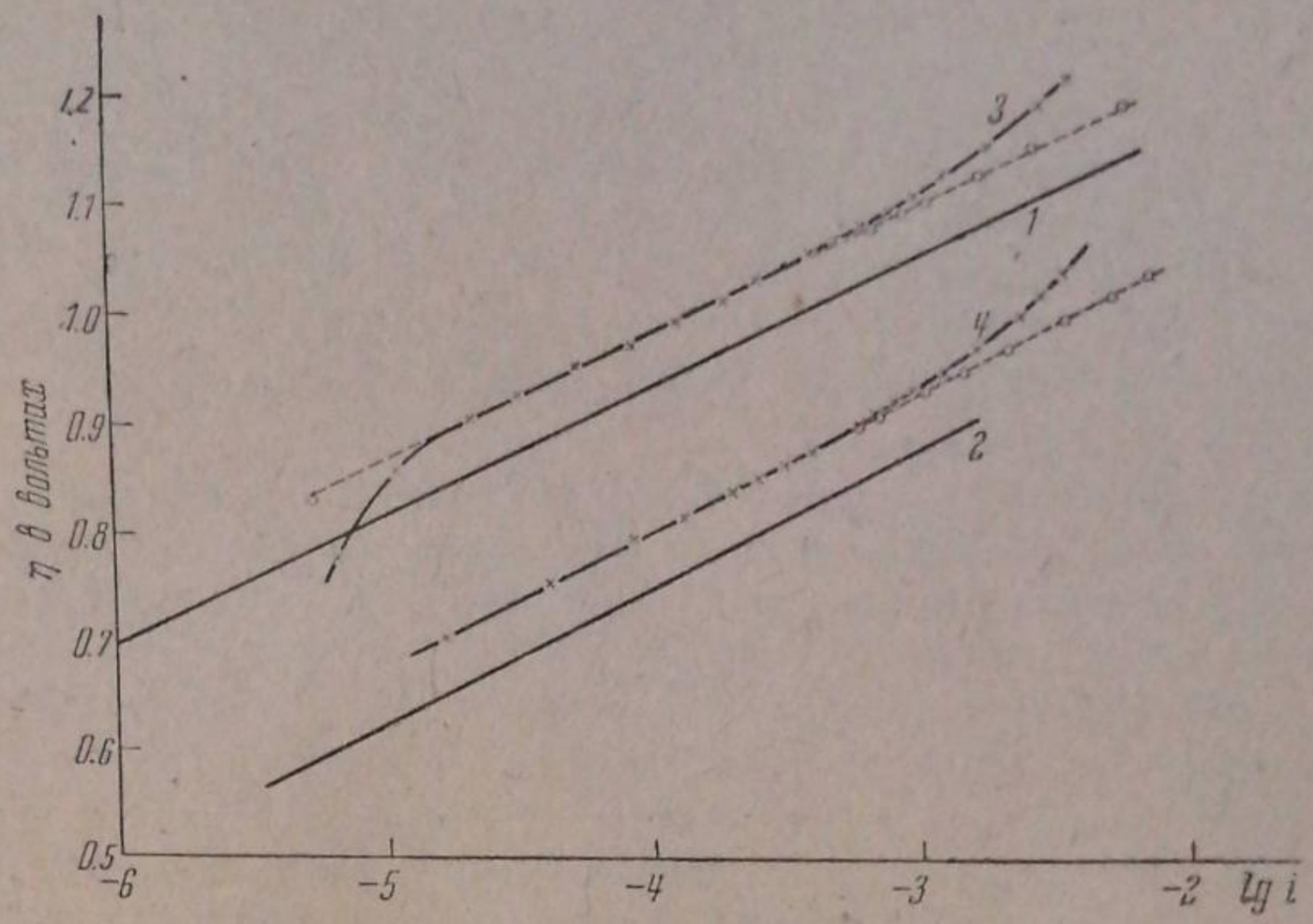

Рис. 3. Зависимость η от $\lg i$ в растворах HCl. *1* — получена стационарным методом в 1 *N* HCl; *2* — то же — в 6,5 *N* HCl; *3* — капельным методом в 1 *N* HCl; *4* — то же — в 6,5 *N* HCl

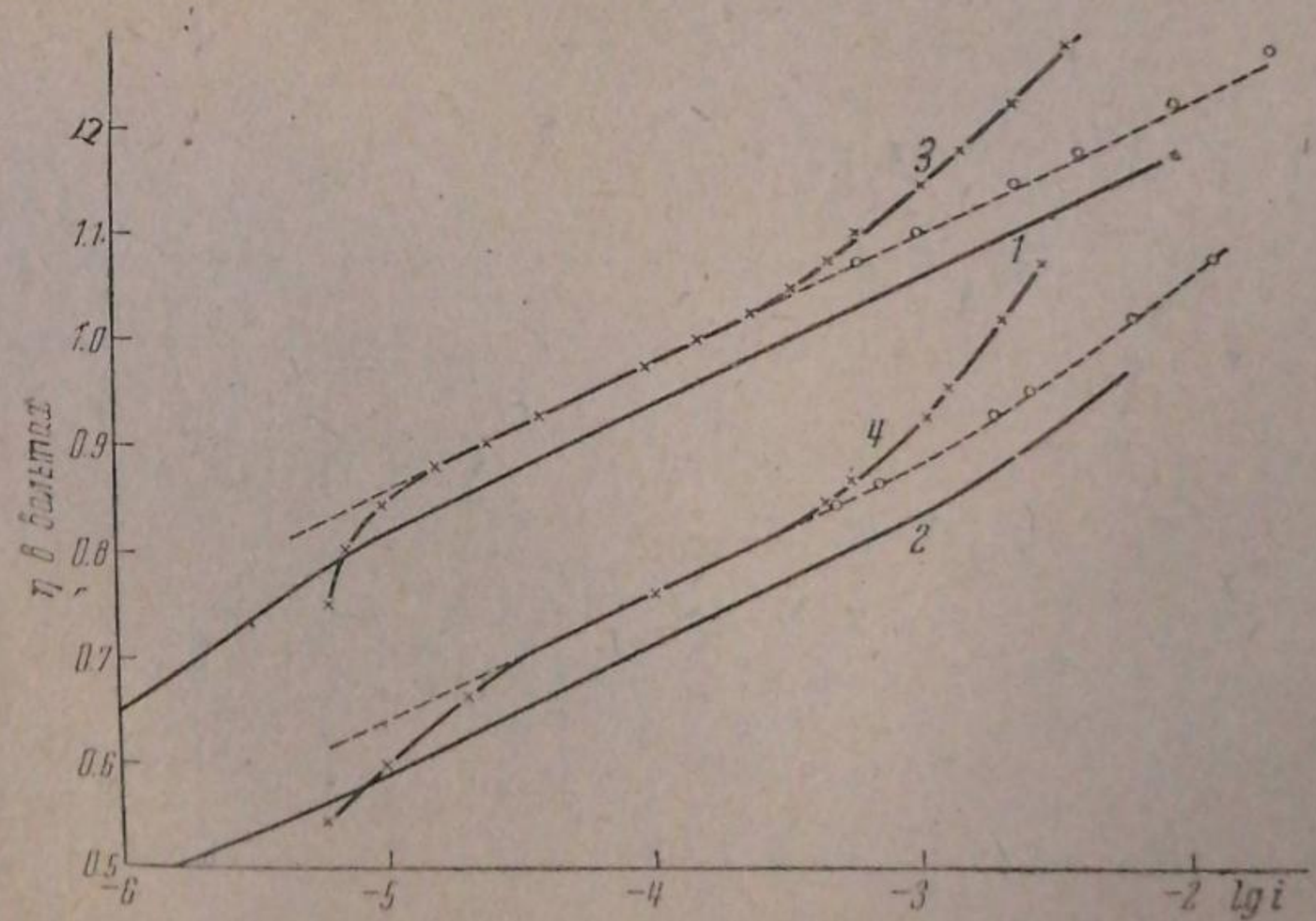

Рис. 4. Зависимость η от $\lg i$ в растворах HBr. *1* — получена стационарным методом в 1 *N* HBr; *2* — то же — в 5,5 *N* HBr; *3* — капельным методом в 1 *N* HBr; *4* — то же — в 5,5 *N* HBr

ней на 40 mV. При больших и малых плотностях тока кривая $\eta = f(\lg i)$ заметно отклоняется от прямолинейности. При плотности тока выше $5 \cdot 10^{-4}$ А/см^2 кривая загибается вверх в сторону больших значений перенапряжения, а при очень малых, ниже 10^{-5} А/см^2, наоборот, она загибается книзу. Кажущееся увеличение перенапряжения при больших значениях плотности тока вызывается уменьшением величины капель, что связано с уменьшением поверхностного натяжения ртути на границе ее с раствором под действием поляризации.

Scanned by TapScanner

Уменьшение величины капель с возрастанием потенциала было обнаружено Ильковичем [17], а также Лингейном и Кольтгофом [18] при проверке ими уравнения для „диффузионного тока". Эти авторы показали, что при постоянной скорости вытекания ртути из капилляра время истечения каждой капли или, что то же, величина капли близка к постоянству лишь до потенциала, равного примерно —1,0 V по каломельному электроду: при более высоком потенциале эти величины заметно уменьшаются. Однако эти опыты не могут дать полной картины влияния потенциала на величину капли, так как в последней работе поверхностное натяжение ртути было заведомо снижено добавлением в раствор поверхностно активного вещества.

Для нахождения зависимости площади капли от потенциала электрода необходимо знать зависимость $S=f(\gamma)$ и $\gamma=f(\varphi_r)$, где γ — поверхностное натяжение, а φ_r — потенциал электрода по отношению к водородному электроду в том же растворе.

Первая зависимость может быть найдена по уравнению, связывающему вес капель, вытекающих из капилляра, с поверхностным натяжением жидкости и характеристикой капилляра [19]. Вторая же зависимость (для не слишком отрицательных значений φ_r) может быть найдена из электрокапиллярных кривых. Однако при более отрицательных значениях φ_r электрокапиллярные измерения (в приборе Гуи) из-за выделения газообразного водорода произвести не удается. В области же образования на поверхности ртути пузырьков газа, сильно изменяется зависимость $S=f(\lg i)$, следовательно, также и зависимость между γ и φ_r, по сравнению с той, которая наблюдается в области электрокапиллярных измерений (ср. рис. 5). Поэтому, в данной работе площадь отрывающейся капли мы находили непосредственным взвешиванием определенного их числа для каждого значения поляризации по формуле:

$$S=4\pi\left(\frac{3}{4\pi D}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{2}{3}}=0{,}850\left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad (2)$$

где n — число капель, m — их вес, D — плотность ртути.

Таблица 1

1 *N* HCl

$10^7 \cdot i'$, A . .	0	1	10	20	40	60	100	200	400	600	800
n	40	40	40	40	40	40	40	38	38	40	40
m, г	0,212	0,205	0,200	0,195	0,205	0,198	0,186	0,176	0,160	0,120	0,080
t, сек. . . .	60	60	60	56	55	55	53	51	47	35	25
$10^3 \cdot \frac{dm}{dt}$, г/сек	3,53	3,50	3,52	3,52	3,56	3,60	3,51	3,45	3,41	3,43	3,21
$10^2 \cdot S$, см^2 .	2,60	2,57	2,52	2,50	2,48	2,46	2,38	2,36	2,22	1,77	1,58

Таблица 2

6,5 *N* HCl

$10^7 \cdot i'$, A . .	0	1	10	20	40	60	100	200	400	600
n	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
m, г	0,235	0,242	0,242	0,240	0,235	0,224	0,204	0,166	0,110	0,088
t, сек. . . .	67	68	69	68	67	63,5	58	42,5	32	25
$10^3 \cdot \frac{dm}{dt}$, г/сек	3,50	3,51	3,52	3,51	3,49	3,53	3,52	3,48	3,50	3,46
$10^2 \cdot S$, см^2 .	2,38	2,43	2,45	2,43	2,38	2,31	2,18	1,91	1,43	0,95

Scanned by TapScanner

В табл. 1 и 2 приведены опытные данные для веса, скорости вытекания и площади капель при различных значениях поляризации в 1,0 и 6,5 N HCl.

Из этих таблиц видно, что вес одного и того же числа капель с увеличением поляризации уменьшается (соответственно чему уменьшается поверхность капли) и что скорость вытекания ртути из капилляра $\left(\frac{dm}{dt}\right)$ остается почти постоянной. Это последнее обстоятельство показывает, что изменение поверхностного натяжения почти не оказывает влияния на скорость вытекания ртути. Она определяется лишь гидродинамическим законом Пуазелля. Применимость этого закона для капельного электрода была показана Маасом [20] и Ильковичем [17].

На рис. 5 дана зависимость площади капли от логарифма силы тока, найденная по формуле (2) для всех указанных выше концентраций.

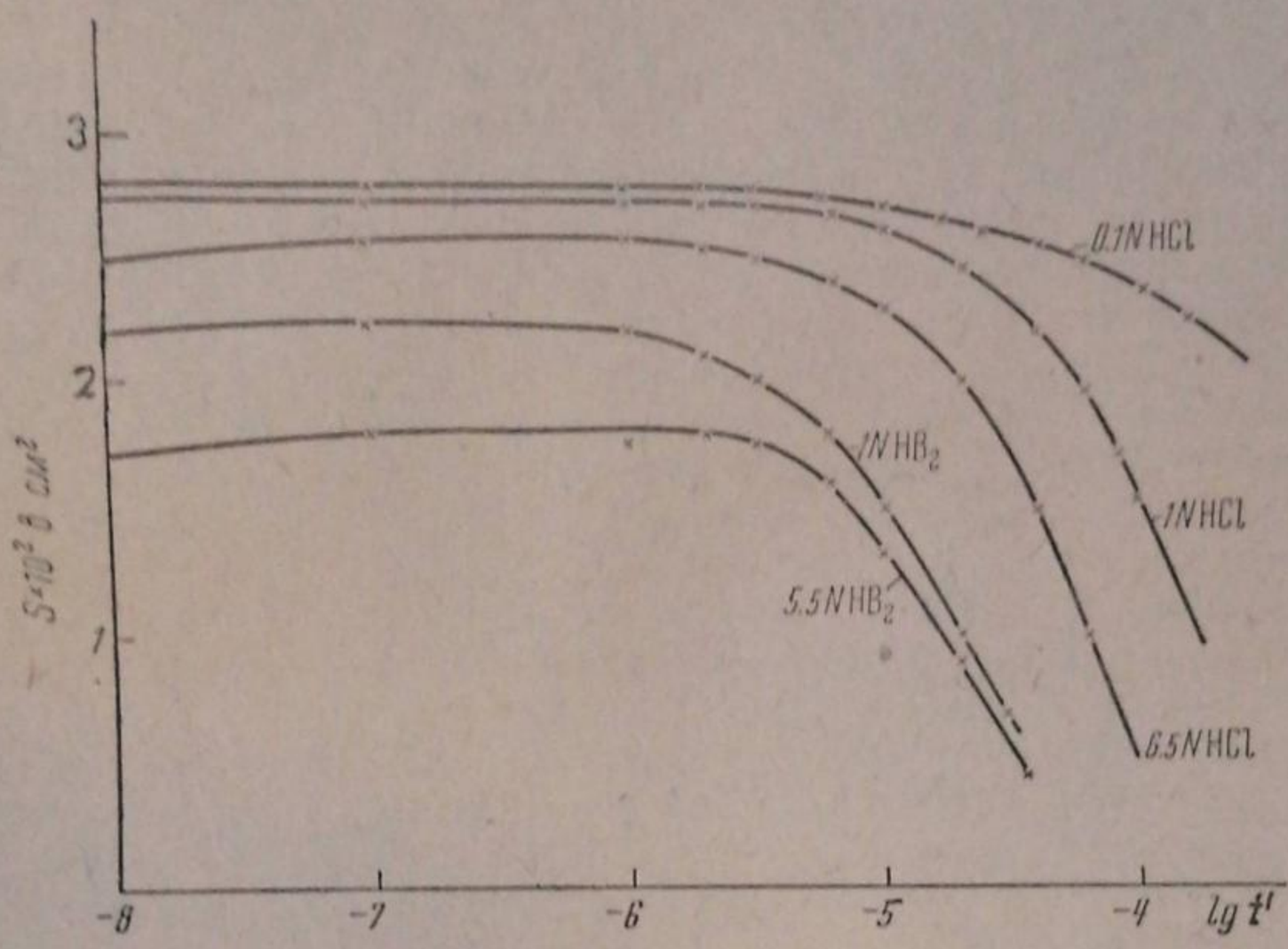

Рис. 5. Зависимость площади капли (S) от логарифма силы тока ($\lg i'$)

При малых значениях плотности тока площадь капли мало меняется с поляризацией; сильно она начинает изменяться при больших, начиная примерно с $i = 6 \cdot 10^{-4}$ А/см². Тогда начинается и нарушение прямолинейной формы кривых $\eta = f(\lg i)$. При плотности тока выше $8 \cdot 10^{-2}$ А/см² (в 1 N и более концентрированных растворах) уменьшение величины капель так велико, что ртуть превращается в пыль, и тогда измерение становится невозможным. В более разбавленных растворах влияние поляризации на площадь капли значительно меньше и соответственно этому больше та область плотности тока, в которой применим капельный электрод.

Из кривых рис. 5 методом интерполяции можно найти площадь электрода для любого значения поляризации. Найденная таким образом площадь электрода использована для исправления кривых рис. 3 и 4. Исправленные кривые нанесены на тех же рисунках пунктиром.

Как видно, эти исправленные кривые приобретают прямолинейное течение также и в области больших плотностей тока.

При малых значениях силы тока нарушение прямолинейного течения кривых $\eta = f(\lg i)$ связано с появлением нефарадеевского тока заряжения двойного слоя на вновь образующейся поверхности электрода. В не очень крепких растворах кислот потенциал электрода при всех значениях плотности тока отвечает отрицательной ветви электрокапиллярной кри-

Scanned by TapScanner

вой, а потому заряд поверхности электрода, а также нефарадеевский ток заряжения будет иметь отрицательный знак, т. е. последний будет добавляться к току поляризации. Расчет показывает, что эта добавка при малой силе тока весьма существенна. Если заряд поверхности ртути принять равным 20 $\mu F/см^2$, то при силе тока $i' = 10^{-6}$ А (что соответствует плотности тока, примерно равной 10^{-4} $А/см^2$) и при скорости образования поверхности, равной $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ $см^2/сек$ (см. табл. 1 и 2), ток заряжения для η порядка 0,7—0,8 V будет примерно равен $0{,}15 \cdot 10^{-6}$ А, т. е. составляет 15% тока поляризации. При силе тока $i' = 10^{-7}$ А ($i \sim 10^{-5}$ $А/см^2$) доля тока заряжения возрастает до 150%. Если из тока регистрируемого прибором, вычесть нефарадеевский ток заряжения, то можно найти действительный ток поляризации и соответственно этому исправить нижнюю часть кривой $\eta = f(\lg i)$ рис. 3 и 4.

После такого исправления кривые $\eta = f(\lg i)$ значительно выпрямляются и в этой области (см. на рис. 3 и 4 пунктирную линию). Таким образом, после указанных выше исправлений вся кривая от $i = 0{,}8 \cdot 10^{-$ до $i = 10^{-3}$ по своему течению приближается к прямой, которая параллельна кривой, снятой стационарным методом. Однако, как уже отмечалось, она все же остается лежать выше последней на 36—40 mV [1]. Это различие результатов капельного и стационарного методов легко объяснить, если учесть, что при капельном методе ток распределяется по поверхности капли, увеличивающейся от ее первоначального размера в момент образования до максимального в момент отрыва. Соответственно этому будет изменяться и плотность тока при постоянной его силе. Следовательно, данные измерения по капельному методу относятся к средней плотности тока, значительно большей той, которая вычисляется из площади капли в момент ее отрыва.

Имеется возможность вычислить увеличение перенапряжения, вызванное этим обстоятельством. Однако прежде чем перейти к этому расчету, необходимо изложить результаты исследования механизма образования, роста и отрыва капель. Это исследование было проведено микрокинофотографированием капельного электрода при разной величине поляризации в 1 N HCl. Наиболее интересующие нас моменты представлены на рис. 6, 7 и 8.

Из рис. 6 видно, что пока капля мала, ее форма близка к шарообразной. Перед отрывом она приобретает удлиненную форму. В момент отрыва вертикальный диаметр капли становится на 5—8% больше, чем горизонтальный.

Из рис. 8 и 9 видно также, что во всех своих фазах капля прикреплена к капилляру участком площади, которая по своей величине близка к величине просвета отверстия капилляра у его конца. Следовательно, действующая площадь капли, пока она еще соединена с остальной массой ртути, т. е. когда она еще является электродом, меньше той, которая вычислялась из веса оторвавшейся капли на величину $\pi\left(\frac{\delta}{2}\right)^2$, где δ — диаметр окружности соприкосновения капли с капилляром.

Для дальнейшего представляют интерес рис. 8 и 9, которые иллюстрируют момент отрыва и начало образования капли. В начале экспозиции, продолжавшейся около 0,012—0,013 сек. капля еще была соединена со ртутью в капилляре. Затем к концу экспозиции, оторвавшись, она удалилась на небольшое расстояние от него и за этот срок времени уже успела появиться маленькая капля. На рис. 9 еще более рельефно

---

[1] Сравнение величин перенапряжения, получаемых на капельном и стационарном ртутном катоде в этой же лаборатории впервые производил Л. М. Штифман. Он нашел (в неопубликованной диссертации), что как в соляной, так и в азотной кислоте концентрации от 1,0 до 0,01 N капельный метод дает более высокое перенапряжение, примерно, на 40 mV.

Scanned by TapScanner

видно, что, после отрыва большой, на капилляре остается малая капля. На этой фотографии удалось зафиксировать последнюю стадию существования большой и начальную стадию малой капли. Обе они на фотографии видны висящими на капилляре. Между моментом отрыва большой и образованием малой прошло не более 0,005 сек. Из этого рисунка видно также, что большая капля перед отрывом приобретает удлиненную форму и соединена с капилляром небольшой шейкой.

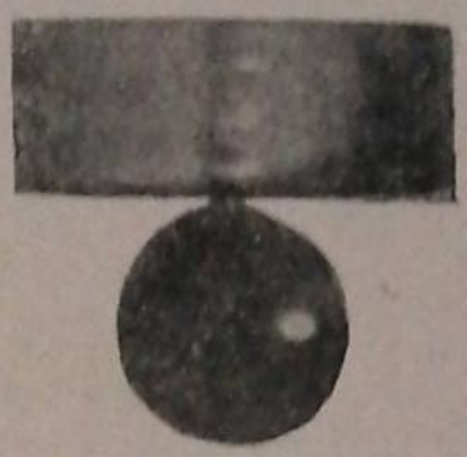

Рис. 6

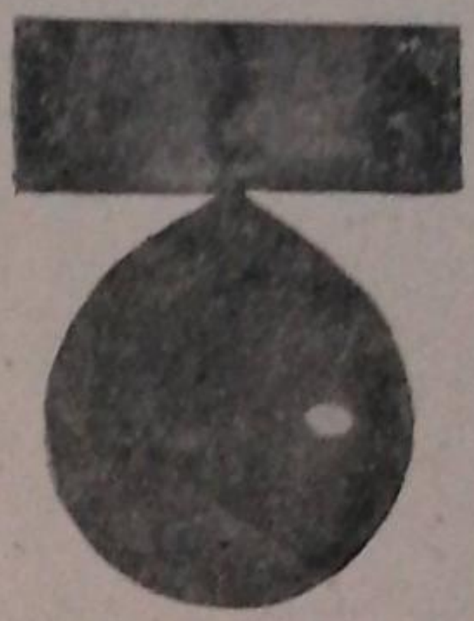

Рис. 7

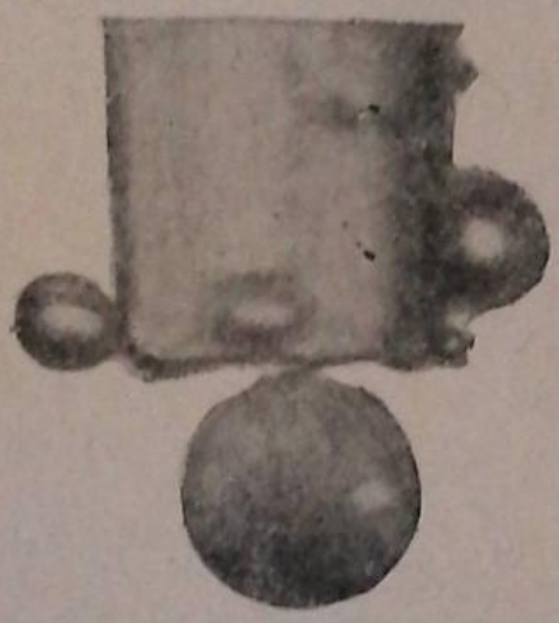

Рис. 8

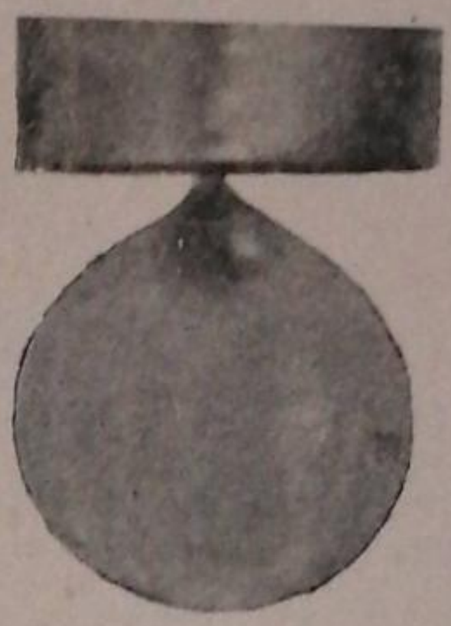

Рис. 9

Таким образом, рост капли начинается от этой маленькой капельки. Соответственно этому и действующая площадь электрода периодически колеблется от площади этой малой капельки S_1 (минус площадь прикрепления) до максимальной в момент отрыва S_2 (минус площадь прикрепления).

Для расчета увеличения перенапряжения на капельном электроде примем, во-первых, что сила тока $i' = \text{const}$ и скорость истечения ртути также постоянна, т. е.

$$\frac{dm}{dt} \sim \frac{dv}{dt} = \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{dt},$$

следовательно, объем капли v в каждый момент времени пропорционален времени t:

$$v = kt.$$

Обозначим время от некоторого условного начального момента до момента образования капли максимальной величины через t_2, а для малой капли, остающейся после отрыва основной, через t_1. Тогда, принимая, что площадь капли $S \sim v^{\frac{2}{3}} \sim t^{\frac{2}{3}}$, получим для площади капли в любой момент времени t

$$S = S_2 t^{\frac{2}{3}} t_2^{-\frac{2}{3}} \quad \text{и} \quad S_1 = S_2 t_1^{\frac{2}{3}} t_2^{-\frac{2}{3}}.$$

Scanned by TapScanner

Принимая для перенапряжения при $[H^+]=\text{const}$ и $\alpha=0{,}5$ формулу $\eta=\frac{2RT}{F}\ln i+\text{const}$, где i — плотность тока, и подставляя в это уравнение значение

$$i=\frac{i'}{S}=\frac{i't_2^{\frac{2}{3}}}{S_2t^{\frac{2}{3}}},$$

получим

$$\eta=\frac{2RT}{F}\ln\frac{i'}{S_2}+\frac{4}{3}\frac{RT}{F}\ln\frac{t_2}{t}+\text{const}.$$

Умножая обе части равенства на dt и интегрируя, найдем среднюю величину перенапряжения $\bar{\eta}$ между t_1 и t_2:

$$\bar{\eta}=\frac{1}{t_2-t_1}\int_{t_1}^{t_2}\eta dt=\frac{2RT}{F}\ln\frac{i'}{S_2}+\frac{1}{t_2-t_1}\frac{4}{3}\frac{RT}{F}\int_{t_1}^{t_2}\ln\frac{t_2}{t}\,dt+\text{const}.$$

Пренебрегая t_1 по сравнению с t_2 и выражая t через соответствующую площадь S, получаем следующее выражение:

$$\bar{\eta}=\frac{2RT}{F}\ln\frac{i'}{S_2}+\frac{4}{3}\frac{RT}{F}\left\{1-\frac{3}{2}\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^{\frac{3}{2}}\ln\frac{S_2}{S_1}\right\}+\text{const}$$

и после соответствующей подстановки для 20° С:

$$\bar{\eta}=0{,}116\lg\frac{i'}{S_2}-0{,}116\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^{\frac{3}{2}}\lg\frac{S_2}{S_1}+0{,}034+\text{const}. \qquad (3)$$

Анализ выражения (3) приводит к выводу, что если площадь оставшейся капли S_1 будет равна нулю, то второй член уравнения превратится в нуль и тогда, следовательно, перенапряжение на капельном электроде должно быть больше, чем на стационарном на 34 mV.

Однако, это заключение верно лишь в том случае, когда $\alpha=0{,}5$ и $2{,}3\frac{RT}{\alpha F}=0{,}116$. В противном случае разность между значениями перенапряжения, получаемыми этими двумя методами, будет равна $\frac{2RT}{3\alpha F}$. Более точное уравнение, учитывающее площадь соприкосновения с капилляром (σ_2), имеет следующий вид:

$$\bar{\eta}=0{,}116\lg\frac{i'}{S_2-\sigma_2}-0{,}116\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^{\frac{3}{2}}\lg\frac{S_2}{S_1}+0{,}034+\text{const}. \qquad (4)$$

Уравнение (4) позволяет вычислить кажущееся увеличение перенапряжения, получаемое капельным методом. Для этого помимо силы тока i', площади падающих капель S_2, необходимо знать еще значения S_1, σ_2, которые можно найти из микрокинофотографий. Масштабом в этом случае может служить внешний диаметр капилляра у его конца[1].

Подстановка численных величин, найденных этим способом в уравнении (4), показала, что, если плотность тока вычислять, как обычно это делается, из площади капли, найденной из веса определенного числа падающих капель, то на капельном электроде перенапряжение должно получаться выше на 35—37 mV, чем на стационарном электроде.

Этот результат расчета хорошо совпадает с опытными данными, показанными на рис. 5 и 6.

---

[1] Исследование показало, что входящие в уравнение (4) величины (S_2, S_1 и σ_2) сильно изменяются от свойств капилляра: его длины, диаметра канала и формы оплавленного кончика. Значительное влияние оказывают также природа и концентрация раствора.

Scanned by TapScanner

Выводы

1. Сняты кривые $\eta = f(\lg i)$ в 0,01, 0,1, 1 и 6,5 N HCl и в 1 и 5,5 N HBr на капельном ртутном электроде и сравнены с аналогичными кривыми, получаемыми на стационарном электроде.

2. При средних значениях плотности тока капельный электрод дает прямолинейную зависимость между η и $\lg i$. При этом коэффициент перед $\lg i$, как и на стационарном ртутном электроде, равен $2{,}3\frac{2RT}{F}$.

3. Однако при больших значениях плотности тока наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости в сторону бóльших значений перенапряжения, а при малых — в сторону меньших.

4. Показано, что нарушение прямолинейного течения кривой при больших значениях плотности тока связано с уменьшением величины капель, происходящим благодаря уменьшению поверхностного натяжения с ростом поляризации, а при малых — вследствие добавления к току поляризации сравнимого по величине нефарадеевского тока заряжения непрерывно образующейся поверхности электрода.

5. После введения поправок на изменение площади капли с поляризацией и на нефарадеевский ток, кривая принимает прямолинейное течение, параллельное кривой, снятой стационарным методом, однако остается лежать выше последней на 35—40 mV. Это расхождение обусловлено тем, что действительная плотность тока на капельном электроде не соответствует той, которая вычисляется из веса падающих капель, так как площадь капли меняется от минимального значения в момент образования капли до максимального в момент ее отрыва.

6. Сняты микрокинофотографии процесса образования ртутных капель. Они дали возможность измерить величину и форму капель в любой момент их роста, а также показали, что после отрыва основной капли на капилляре остается малая капелька, которая и является начальной стадией роста капель.

7. Выведена формула для расчета среднего перенапряжения на капельном электроде.

8. Подстановка в эту формулу найденных опытом величин показала, что перенапряжение на капельном электроде, при обычном способе расчета плотности тока в согласии с опытом должно получаться больше на 35—37 mV.

9. После введения всех указанных выше поправок кривая $\eta = f(\lg i)$, полученная капельным методом, во всей доступной измерению области плотностей тока имеет прямолинейное течение, параллельное аналогичной кривой, снятой стационарным методом. Для абсолютного значения перенапряжения оба метода также дают результаты, в пределах ошибок опыта совпадающие между собой.

10. Из проведенной работы можно сделать вывод, что капельный электрод, обладая всеми преимуществами, связанными с простотой его применения, способностью автоматически обновлять свою поверхность и перемешивать вблизи себя раствор, не обладает, однако, какими-либо принципиальными качествами, которые давали бы возможность получать наиболее высокое перенапряжение по сравнению со стационарным ртутным электродом. Наоборот, применение его для исследования поляризации возможно лишь в довольно ограниченной области плотности тока и то с описанными в этой работе поправками.

В заключение считаем приятным долгом выразить нашу глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за предложенную тему и ценные указания при ее выполнении.

Москва
Лаборатория электрохимии МГУ

Поступило в редакцию
9 ноября 1939 г.

Scanned by TapScanner

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kolthof a. Lingane, Chem. Rev., 24, 1, 1939; Успехи химии, 8, № 11, 1939.
2. Heyrovsky, Phil. Mag., 45, 303, 1923; Гейровский, Полярографический метод и его практическое применение, ОНТИ, 1937.
3. Emelianova a. Herasymenko, Trans. Far. Soc., 84, 257, 1928.
4. Herasymenko a. Slendyk Coll. Czech. Chem. Comm., 5, 479, 1933.
5. Jofa, Kabanow, Kuchinski a. Chistyakov, Acta Physicochimica URSS, 10, 317, 1939; Журнал физич. химии, 13, 1105, 1939.
6. Bowden, Trans. Far. Soc., 24, 12, 1930.
7. Lloyd, Trans. Far. Soc., 26, 12, 1930.
8. Herasymenko, Z. Elektrochem., 34, 129, 1928.
9. Heyrovsky, Coll. Czech. Chem. Comm., 9, 273, 1937; Chem. Rev., 24, 125, 1939.
10. Novak, Col. Czech. Chem. Comm, 9, 207, 1937.
11. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 126, 107, 1929.
12. Tomeš, Coll. Czech. Chem. Comm., 9, 150, 1937; Heyrovsky, Chem. Rev., 24, 125, 1939.
13. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 498, 1934; Mac Gilavry, Rec. trav. chem., 56, 1013, 1039, 1937; 57, 33, 1938.
14. Bruns u. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 1, 232, 1934; Brúns, Frumkin, Jofa, ibid., 9, 359, 1938.
15. Anteweiler, Z. Elektrochem., 44, 719, 831, 883, 1938.
16. Mc Aulay a. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 117, 190, 1926.
17. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 498, 1934.
18. Lingan a. Kol hof, J. Am. Chem. Soc., 61, 825, 1939.
19. Freud a. Harkins, J. Physic. Chem., 33, 1224, 1929; Lohnstein, Z. physic. Chem., 64, 686, 1908; Harkins, Brown, J. Am. Chem. Soc., 41, 499, 1919.
20. Maas, Coll. Czech. Chem. Comm., 10, 42, 1938.

Scanned by TapScanner