ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА СВИНЦОВОМ КАТОДЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

З. Иофа

Свинцовый катод, подобно ртутному, обладает высоким перенапряжением, существенно отличаясь от последнего более электроотрицательной своей природой.

В опубликованных ранее сообщениях [1] описан разработанный нами метод, позволяющий вполне воспроизводимо определять перенапряжение на свинцовом катоде. Пользуясь этим методом, легко получить чистую и гладкую поверхность свинцового электрода с емкостью, не отличающейся от емкости ртутного катода. Показано, что перенапряжение на таком катоде в растворах чистых кислот, не содержащих поверхностно-активных ионов, на 0,120 V выше, чем на ртутном катоде, т. е. выше, чем на всех до сих пор исследованных металлах; кривая перенапряжения для него в 0,1 N H_2SO_4 обладает коэфициентом наклона, равным приблизительно 0,118 и может быть выражена уравнением

$$\eta = 1{,}522 + 0{,}118 \lg i.$$

В разбавленных растворах кислот, подобно тому как это имеет место на ртутном катоде, перенапряжение почти не зависит от концентрации кислоты, что отвечает требованиям теории А. Фрумкина [2].

Исходя из результатов исследования перенапряжения на ртутном катоде в концентрированных растворах кислот [3, 4], можно ожидать и для свинцового катода влияния тех же факторов, (изменение структуры пограничного слоя, связанное с адсорбцией аниона, аномалии в коэфициентах активности ионов кислоты) и, следовательно, ожидать приложения того же уравнения:

$$\eta = \psi_1 + \frac{2RT}{F}\ln i - \frac{RT}{F}\ln[H^+] + (1-2\alpha')\frac{RT}{F}\ln f_{H^+} + \text{const}. \qquad (1)$$

Однако количественная проверка влияния этих факторов в данном случае затруднена тем, что в отличие от ртути мы не имеем метода определения величины ψ_1. Приходится поэтому ограничиться приведением опытного материала и качественным сопоставлением его с таковым для ртутного катода в аналогичных условиях.

Получение воспроизводимых результатов для перенапряжения на свинцовом катоде в крепких растворах кислот, в особенности при малых значениях плотности тока, сопряжено с затруднениями, связанными с возможностью растворения свинца и изменением в связи с этим состояния поверхности электрода и пр.*. Чтобы избежать растворения электрода, необходимо погружать его в раствор, предварительно освобожденный от воздуха, и так, чтобы в момент погружения он включал поляризующий ток. В течение

* Представляет интерес отметить, что на свинцовом катоде, в отличие от ртутного, в кислородных кислотах (хлорной и серной) перенапряжение легче устанавливается и измерения дают более воспроизводимые результаты, чем в галоидоводородных кислотах (бромистоводородной и соляной).

всего процесса катодной очистки раствора, формирования поверхности электрода и измерения перенапряжения не следует допускать снижения потенциала ниже того значения, при котором происходит резкое падение перенапряжения. Во избежание попадания ионов платины в катодное пространство анодом в этих опытах вместо платины служил прокаленный и хорошо анодно отполяризованный чистый графит.

Измерения перенапряжения приходилось производить в течение первых 40—90 мин. после погружения катода в раствор, так как со временем перенапряжение вследствие загрязнения поверхности может снижаться. Результаты измерения в растворах HCl от 0,1 до 10N и в растворах HBr от 1,0 до 8,5N концентрации показаны в виде η, $\lg i$ кривых на рис. 1 и 2.

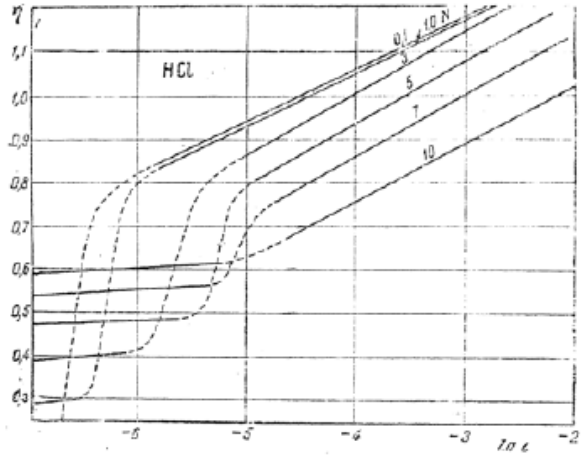

Рис. 1. Кривые перенапряжения на свинцовом катоде в растворах HCl

Из этих кривых можно видеть, что с увеличением концентрации кислоты перенапряжение снижается и коэфициент наклона кривых несколько возрастает. При уменьшении плотности тока происходит нарушение прямолинейного хода кривых; начиная с некоторого значения плотности тока, перенапряжение резко падает, а затем устанавливается почти постоянное значение катодного потенциала, зависящее от концентрации кислоты.

Оставим пока рассмотрение частей кривых, наблюдаемых при малых значениях плотности тока, и сосредоточим наше внимание лишь на верхних прямолинейных участках кривых, отвечающих, повидимому, процессу разряда ионов водорода в этих системах, не искаженному наложением других процессов.

В табл. 1 и 2 приведены некоторые опытные данные для HCl и HBr при $i = 10^{-4}$ А/см².

Таблица 1

	Растворы HCl					
c (N)	0,1 N	1 N	3 N	5 N	7 N	10 N
$\lg a_\pm$	−1,083	−0,092	0,650	1,194	1,700	2,448
$\gamma_\pm$	1,060	1,055	1,005	0,935	0,865	0,755
$\partial\eta/\partial\lg i$	0,116	0,119	0,142	0,140	0,138	0,135
$\Delta\eta/\Delta\lg a_\pm$	—	0,067	0,128	0,139	0,147	

Таблица 2

Растворы HBr

$c\,(N)$	1 N	3 N	4,6 N	6,0 N	6,8 N	8,5 N
$\lg a_\pm$	−0,031	0,802	1,333	1,755	1,975	2,44
$\gamma_\pm$	1,020	0,975	0,925	0,857	0,815	0,725
$\partial\eta/\partial\lg i$	0,116	0,123	0,130	0,130	0,135	0,150
$\Delta\eta/\Delta\lg a_\pm$		0,054	0,094	0,161	0,191	0,193

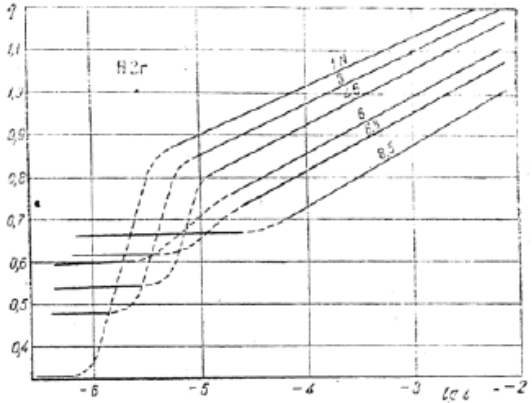

Рис. 2. Кривые перенапряжения на свинцовом катоде в растворах HBr

Начиная с 3N концентрации коэфициент наклона η, $\lg i$ кривых принимает аномально высокое значение. С этой концентрации начинается и сильное понижение перенапряжения для обеих кислот, что видно из возрастания значения $\Delta\eta/\Delta\lg a_\pm$.

На ртутном катоде в тех же условиях снижение перенапряжения имеет несколько иной характер: с увеличением концентрации кислоты значение $\Delta\eta/\Delta\lg a_\pm$ на свинцовом катоде растет, в то время как на ртутном оно падает. Отсюда можно сделать вывод, что на свинцовом катоде анион начинает заметно адсорбироваться только в достаточно крепких растворах. Более сильное снижение перенапряжения с активностью связано у HBr, очевидно, с большей адсорбционной способностью Br′-иона по сравнению с Cl′-ионом.

На рис. 3 и 4 показаны кривые η, $\lg i$ для растворов хлорной и серной кислот (участки сброса кривых при малых плотностях тока не показаны). В табл. 3 и 4 приведены опытные данные, относящиеся к этим растворам для $i = 10^{-4}$ А/см^2.

Таблица 3

Растворы $HClO_4$

$c\,(N)$	1 N	3 N	7 N	9 N	11,6 N
$\lg a_\pm$	−0,086	0,75	2,45	3,5	—
$\gamma_\pm$	1,065	1,045	1,020	0,965	0,922
$\partial\eta/\partial\lg i$	0,118	0,118	0,121	0,122	0,132
$\Delta\eta/\Delta\lg a_\pm$		0,024	0,015	0,052	—

Таблица 4

Растворы H_2SO_4

$c\,(N)$	0,1 N	1 N	8 N	15 N	20 N
$\lg a_\pm$	−1,123	−0,943	0,270	1,169	1,77
$\gamma_\pm$	1,065	1,060	1,050	0,985	0,935
$\partial\eta/\partial\lg i$	0,118	0,119	0,120	0,121	0,119
$\Delta\eta/\Delta\lg a_\pm$		0,030	0,008	0,072	0,083

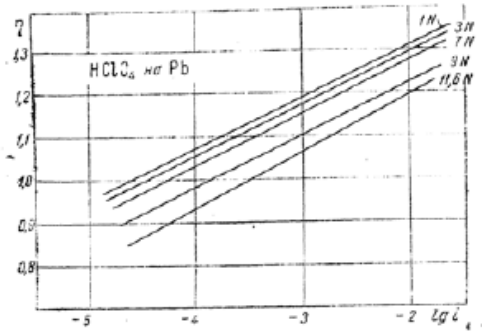

Рис. 3. Кривые перенапряжения на свинцовом катоде в растворах $HClO_4$

Из рис. 3 и 4, а также из данных табл. 3 и 4 видно, что в кислородных кислотах, в отличие от галоидоводородных, перенапряжение несколько выше и очень мало изменяется от изменения концентрации кислоты. Коэфициент наклона кривых остается тоже почти неизменным. Отсюда можно сделать вывод, что адсорбция анионов хлорной и серной кислот на свинце мала и мало меняется от потенциала катода. Заметная адсорбция аниона, как можно заключить из факта возрастания значений $\Delta\eta/\Delta\lg a_\pm$, начинается в очень крепких растворах.

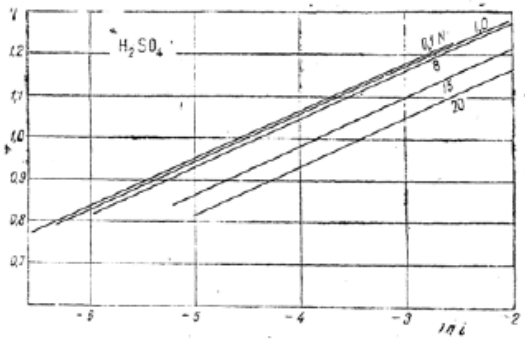

Рис. 4. Кривые перенапряжения на свинцовом катоде в растворах H_2SO_4

Обращает на себя внимание малая величина для $\Delta\eta/\Delta\lg a_{\pm}$ и для $\Delta\eta/\Delta\lg c$ при средних концентрациях хлорной и серной кислот. Если даже принять, что в области средних концентраций (1 — 8 N) в этих кислотах адсорбционный эффект аниона совсем отсутствует, то все же из-за наличия члена $-\frac{RT}{F}\ln[H^{\cdot}]$ в уравнении (1) для величины $\Delta\eta/\Delta\lg c$ мы должны были ожидать значения порядка 0,058, между тем как в H_2SO_4 оно в действительности равно лишь 0,012. Причина такого несоответствия с теорией еще не выяснена. Приписать его изменению ψ_1-потенциала нельзя, так как величина последнего в этих системах, вероятно, незначительна.

Перейдем к рассмотрению нарушения нормального течения η, $\lg i$ кривых, происходящего при малых значениях плотности тока.

Из рис. 1 и 2 видно, что при увеличении концентрации кислоты это нарушение прямолинейного течения кривых и резкое спадание потенциала начинаются при более высоких значениях плотности тока. Потенциал катода на нижних участках кривых с увеличением концентрации кислоты становится более отрицательным. Поэтому кривые перенапряжения в этой области для различных концентраций пересекаются между собой.

Надо отметить, что значения $\lg i$ и η, при которых начинает происходить сброс η, $\lg i$ кривых, плохо воспроизводятся в отдельных опытах и зависят от продолжительности нахождения электрода при низком катодном потенциале. В очень крепких растворах кривая переходит в параллельное оси абсцисс течение без спада потенциала.

Возникает вопрос о причине этого резкого спадания катодного потенциала.

Ответ на этот вопрос облегчается результатами исследования Колотыркина и Фрумкина [5]. Они производили измерение перенапряжения в растворах серной и соляной кислот на большом свинцовом катоде с губчатой поверхностью или на аккумуляторной катодной пластине и измеряли силу тока, относящуюся лишь к процессу разряда ионов водорода. Эта сила тока находилась газометрическим путем по объему выделяющегося водорода. В этом случае, в отличие от кривой, снятой как обычно, измерением суммарного тока, оказалось, что кривая перенапряжения имеет прямолинейный ход и нормальный наклон вплоть до обратимого потенциала свинцового электрода.

Исходя из результатов этого исследования, можно сделать вывод, что процесс разряда ионов водорода на свинце подчиняется формуле Тафеля вплоть до очень малых значений плотности тока, и причины нарушения прямолинейного течения η, $\lg i$ кривых, измеренных на гладком свинцовом катоде, нельзя рассматривать как результат действия какого-либо изменения состояния поверхности на процесс разряда ионов водорода, как, например, появления пленки окиси или сульфата свинца, покрывающего электрод, или возрастания адсорбции аниона.

Указанный эффект надо приписать, повидимому, действию деполяризаторов, как, например, кислорода, ионов свинца в растворе и других окислителей. Об этом свидетельствует также плохая воспроизводимость этого эффекта и смещение, в зависимости от условий опыта, потенциала, при котором начинается изгиб кривых перенапряжения.

Следующие два обстоятельства остаются, однако, при этом неясными. Плотность тока, при которой наблюдается резкое снижение перенапряжения, всегда значительно выше тех плотностей, при которых соответствующий эффект наступает в случае ртутного катода, хотя в обоих случаях применялись сходные методы экспериментальной работы. Далее эта плотность сильно возрастает при увеличении концентрации кислоты, доходя в крепких растворах до значений порядка 10^{-5}. Иначе говоря, для объяснения эффекта снижения перенапряжения необходимо допустить присутствие в крепких растворах кислот заметных количеств деполяризатора, происхождение которых пока не выяснено.

Для окончательного решения вопроса необходимо провести еще ряд дополнительных опытов, в частности, измерить скорость разряда по объему выделяющегося водорода для случая гладких свинцовых электродов, как это было сделано с ртутным электродом, а также исследовать детальнее состав околокатодной жидкости.

Остановим теперь наше внимание на нижних почти параллельных оси абсцисс участках кривых. Потенциал на этих участках устанавливается легко и сравнительно воспроизводимо; весьма вероятно, что он определяется ионами свинца, находящимися вблизи электрода, и в случае кислоты, дающей со свинцом мало растворимую соль, отвечает обратимому потенциалу свинцового электрода в данном растворе кислоты, насыщенном свинцовой солью. Зная произведение растворимости свинцовой соли, а также активность ионов кислоты, можно вычислить тот потенциал, который должен установиться в равновесных условиях.

Обратимый потенциал свинцового электрода по нормальному водородному электроду при комнатной температуре равен:

$$\varphi_{Pb} = -0{,}122 + 0{,}029\lg a_{Pb^{\cdot\cdot}}. \qquad (2)$$

Подставляя значение $a_{Pb^{\cdot\cdot}}$ из условия равновесия

$$K = [a_{Pb^{\cdot\cdot}}][a_{A'}]^2 \qquad (3$$

для соли одноосновной кислоты, получим

$$\varphi_{Pb} = -0{,}122 + 0{,}029\lg K - 0{,}058\lg a_{A'}, \qquad (4)$$

где K — произведение растворимости ионов свинцовой соли, а $a_{A'}$ — активность анионов.

Нас интересует потенциал свинцового электрода по водородному электроду в том же растворе кислоты

$$(\varphi_{Pb})_r = \varphi_{Pb} - \varphi_H, \qquad (5)$$

где

$$\varphi_H = \frac{RT}{F}\ln a_{H^{\cdot}}. \qquad (6)$$

Отсюда для одноосновной кислоты получаем

$$(\varphi_{Pb})_r = -0{,}122 + 0{,}029\lg K - 0{,}116\lg a_{\pm}. \qquad (7)$$

Для двухосновной кислоты (серной) получим:

$$(\varphi_{Pb})_r = -0{,}122 + 0{,}029\lg K - 0{,}087\lg a_{\pm}, \qquad (8)$$

где $a_{\pm}$ — средняя активность ионов кислоты (для H_2SO_4 $a_{\pm} = 2^{1/3} m\gamma_{(\pm)}$).

По данным Гендерсона и Штегельмана [6], а также Клейна [7], измерявших растворимость $PbSO_4$ в воде, $K = 1{,}745 \cdot 10^{-8}$ при 17°. Тогда

$$(\varphi_{Pb})_r = -0{,}345 - 0{,}087\lg a_{\pm}. \qquad (9)$$

Для проверки указанного выше положения мы сопоставляем на рис. 5 значения $(\varphi_{Pb})_r$, вычисленные по уравнениям (7) и (9), с найденными на опыте для крепких растворов H_2SO_4, HCl и HBr. Первая сплошная прямая дает вычисленную зависимость $(\varphi_{Pb})_r$ от $\lg a_{\pm}$ в серной кислоте, насыщенной сульфатом свинца. Крестиками, располагающимися вблизи этой прямой, показаны значения $(\varphi_{Pb})_r$, полученные по нижним участкам кривых перенапряжения.

Хорошее совпадение последних с вычисленными свидетельствует о том, что при плотностях тока, соответствующих этим участкам, растворы серной кислоты вблизи электрода оказываются вполне насыщенными свинцовой солью.

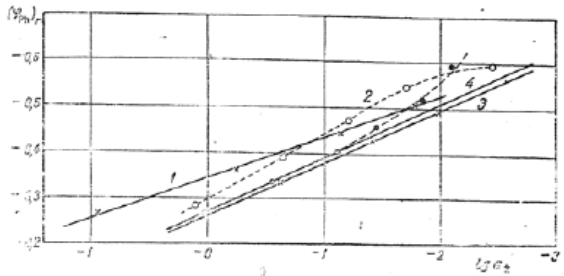

Рис. 5. Кривые зависимости потенциала свинцового электрода, измеренного относительно водородного электрода в том же растворе кислоты $(\varphi_{bp})_r$ от логарифма активности кислоты.

1. Вычисленная зависимость для растворов H_2SO_4 и × — опытные данные по нижним участкам η, $\lg i$ кривых для тех же растворов. 2. ○ — опытные данные по тем же участкам для HCl. 3. Вычисленная зависимость для растворов HCl; × — опытные данные, измеренные для растворов насыщенных $PbCl_2$. *4.* Вычисленная зависимость для растворов HBr и ● — опытные данные для растворов HBr, насыщенных $PbBr_2$.

Однако для галоидоводородных кислот, растворимость свинцовых солей которых значительно больше*, такого совпадения не наблюдается: опытные значения потенциалов значительно отрицательней вычисленных. Для соляной кислоты это видно из сопоставления кривой *3*, которая дает вычисленную зависимость $(\varphi_{Pb})_r$ от $\lg a_\pm$ (сплошная прямая), с кривой 2, которая дает ту же зависимость по нижним участкам кривых перенапряжения**. Для бромистоводородной кислоты это расхождение еще больше. Следовательно, в этих кислотах в отличие от серной кислоты при плотностях тока, отвечающих нижним участкам кривых перенапряжения, вблизи электрода не достигается насыщения раствора свинцовой солью. Это вызывается в значительной мере тем обстоятельством, что эти кислоты способны давать со свинцовыми ионами хорошо растворимые комплексные соли [8,9].

Специально поставленные опыты измерения потенциала свинцового электрода в кислоте, вполне насыщенной солью, показали, что в этом случае для систем $H_2SO_4 + PbSO_4$ и $HCl + PbCl_2$ потенциалы для всех изученных концентраций очень близки к вычисленным; см. рис. 5—зависимость $(\varphi_{Pb})_r$ от $\lg a_\pm$ для HCl; сплошная прямая *3* дает вычисленную зависимость $(\varphi_{Pb})_r$ от $\lg a_\pm$, крестиками показаны опытные данные потенциалов, полученных в кислоте, насыщенной солью.

Для системы $HBr + PbBr_2$ в крепких растворах HBr опытные данные начинают расходиться с вычисленными значениями. Прямая *4* дает вычисленную по уравнению (7) зависимость $(\varphi_{Pb})_r$ от $\lg a_\pm$, а сплошными кружками показаны опытные данные измерения в растворе HBr, насыщенном $PbBr_2$. Сильная растворимость $PbBr_2$ в крепких растворах HBr, вследствие образования комплексной соли, изменяет активности ионов в растворе и приводит, следовательно, к ошибке в расчете по уравнению (7), если пользоваться при расчете значениями активности чистой бромистоводородной кислоты.

* Растворимость при 15°

$PbCl_2 = 3{,}27 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л,

$PbBr_2 = 1{,}99 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л.

** Потенциал свинцового электрода в $1N$ HCl, устанавливающийся в соответствующей малым плотностям тока части кривой перенапряжения (— 0,285V), очень близок к потенциалу, найденному Крюгером и Каленбергом [10].

В заключение выражаю благодарность академику А. Н. Фрумкину за внимание к этой работе и за советы, способствовавшие ее выполнению.

Выводы

1. Сняты кривые перенапряжения на свинцовом катоде в концентрированных растворах HCl, HBr, H_2SO_4 и $HClO_4$.
2. С увеличением концентрации кислоты на свинцовом катоде, как и на ртутном, перенапряжение понижается. Это понижение и здесь вызвано, повидимому, увеличением скорости разряда ионов водорода, происходящим под влиянием адсобированных анионов на поверхности электрода.
3. В кислородных кислотах (H_2SO_4 и $HClO_4$), адсорбция анионов которых мала, значение $\Delta\eta/\Delta \lg a_\pm$ до 7—8 N концентрации не достигает теоретической величины.
4. При более высоких концентрациях кислот величина $\Delta\eta/\lg a_\pm$ возрастает, при чем наблюдается последовательность:

$$H_2SO_4 < HClO_4 < HCl < HBr.$$

5. При малых плотностях тока, в интервале i от 10^{-5} до 10^{-2} А/см², происходит резкое снижение перенапряжения и установление потенциала, мало меняющегося от плотности тока.
6. Это снижение перенапряжения вызвано деполяризационными явлениями, а не увеличением скорости разряда ионов водорода под действием каких-либо катализаторов.
7. Потенциал на нижнем, параллельном оси абсцисс участке $\eta, \lg i$ кривой в растворах H_2SO_4 в точности отвечает обратимому потенциалу свинцового электрода в растворе этой кислоты, насыщенной ее солью.
8. Для галоидоводородных кислот, благодаря большой растворимости свинцовых солей этих кислот и способности их давать комплексные соединения с кислотой, в условиях измерения перенапряжения состояние насыщения солью не достигается. Потенциалы на нижних участках $\eta, \lg i$ кривых оказываются более отрицательными, чем равновесные, полученные в растворах этих кислот, насыщенных свинцовой солью.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Лаборатория электрохимии

Поступила
18. XII. 1943

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Kabanov u. S. Jofa. Acta Physicoch., 10, 617, 1939; Журн. физ. хим., 13, 341, 1939.
2. A. Frumkin, Z. Phys. Ch., A 164, 121, 1933.
3. З. Иофа, Журн. физ. хим., 13, 1435, 1939; Acta Physicochimica, 10, 903, 1939.
4. З. Иофа, и А. Фрумкин, Журн. физ. хим., 18, 268, 1944; Acta Physicochimica 19, 183, 1943.
5. Я. Колотыркин и А. Фрумкин, Журн. физ. хим., 15, 346, 1941.
6. P. Henderson a. Stegeman, Journ. Am. Ch. Soc., 40, 84, 191, 1918; 42, 676, 1920.
7. Klein, Z. physik. Ch., 36, 360, 1901.
8. Kramer, Z. Elektroch., 26, 97, 1920.
9. E. Newbery, Journ. Ch. Soc. London, 125, 511, 1924.
10. F. Krüger a. Kahlenberg, Trans. Am. Electroch. Soc. 58, 340, 1930.

Extracted from e-book http://e-heritage.ru/Book/10082898