

О ДИНАМИКЕ СОРБЦИИ

А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и Д. С. Соминский

Для противогазового дела и рекуперации паров растворителей существенным является вопрос о поглощении газа или пара пористым сорбентом из тока воздуха. Эта проблема, которую принято называть динамикой сорбции, относится собственно к области расчета химической аппаратуры. По этому вопросу имеется значительный экспериментальный материал и в сущности единственная попытка построения теории явления, предпринятая Мекленбургом и Кубелкой¹. Как это далее будет показано, их «теория» является лженаучной и вредной для практики схемой. У нас в Союзе эта схема в особенности развивалась М. М. Дубининым², который рассмотрел ряд частных случаев (химическая сорбция³, сорбция смесей и т. п.) и не критически перенес ее в свой учебник («Физико-химические основы сорбционной техники»), где она излагалась, как «классическая»³ теория динамики сорбции. До самого последнего времени не была опубликована критика этой теории. Однако разбор ее тем более необходим, что она вообще не может называться физической теорией и является в сущности набором ошибок и недоразумений.

Рассмотрим общую картину явлений динамики сорбции и введем некоторые необходимые понятия и обозначения. Пусть трубка с поперечным сечением S заполнена пористым сорбентом, например, активным углем с диаметром частиц d . В некоторый принятый за нуль момент времени в трубку начинает поступать смесь воздуха с поглощаемым веществом. Пусть концентрация вещества равна C_0 и скорость газовой смеси V л/мин. С практической стороны прежде всего представляется важным ответ на следующий вопрос: через какое время за слоем сорбента длиной L появится некоторая определенная концентрация C_1 , фиксируемая каким-либо прибором. Для случая противогаза это явление называется проскоком, при этом естественно, что регистрирующий прибор (индикатор) должен улавливать небольшие уже токсичные концентрации веществ. Время от момента пуска смеси до проскока носит название времени защитного действия слоя сорбента. Обозначим эту величину буквой θ . Зависимость $\theta = f(L)$ интересует практику в первую очередь. На рис. 1 изображены опытным путем найденные кривые (по

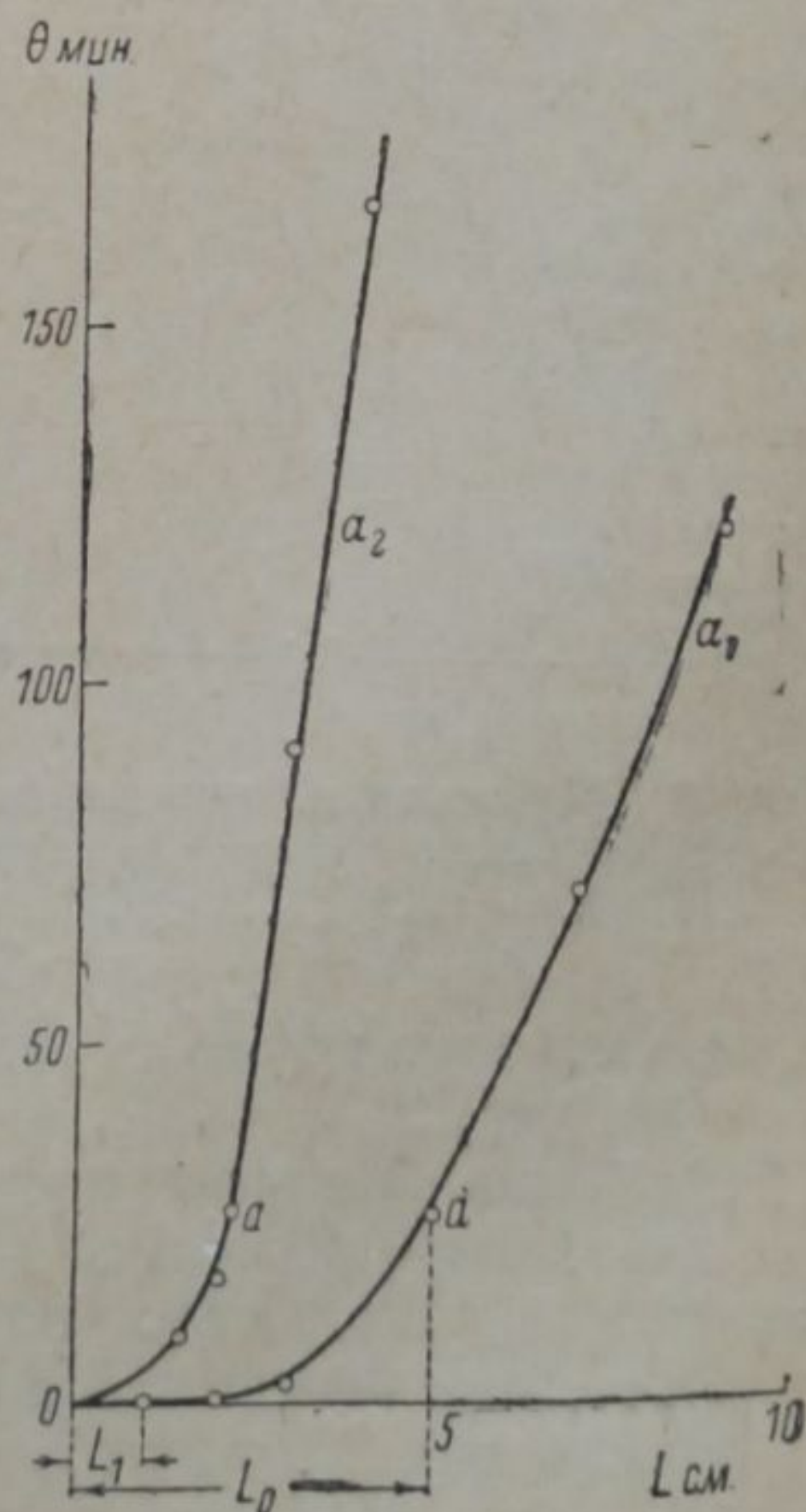


Рис. 1. Зависимость времени защитного действия от длины слоя активного угля для двух скоростей воздуха $\theta = f(L)$, $c = \text{const}$, $\alpha_1 > \alpha_2$.

данным Забежинского), передающие эту зависимость. Из рисунка видно, что малым значениям θ отвечают малые значения L ; для малых значений θ величина $\frac{d\theta}{dL}$ тоже мала, т. е. увеличение θ при увеличении L мало.

В грубом приближении можно считать, что, начиная с некоторой точки a , $\frac{d\theta}{dL} = \text{const}$, т. е. функция $\theta = f(L)$ становится линейной.

Если мы будем изменять отвечающую проскоку концентрацию C_1 , то зависимость $\theta = f(L)$ будет изменяться, и для ряда значений (C_1) мы получим семейство кривых $\theta = f(L)$; эти кривые отвечают параллельным сечениям поверхности, описываемой уравнением

$$C = f(L, \theta);$$

здесь C — концентрация в момент времени θ на расстоянии L от начала слоя. Обсужденные выше кривые $\theta = f(L)$ передают сечение этой поверхности, отвечающее постоянству C . Следует рассмотреть и другие возможные сечения, отвечающие постоянству L или θ . Кривые $C = f(\theta)$ носят название выходных кривых. Они передают нарастание концентрации за слоем длиной L как функцию времени.

Типичные выходные кривые для различных значений L изображены на рис. 2 (по данным Шилова и др.⁸); они показывают, что вид кривой существенно зависит от значения L , или, иными словами, чем больше значение L , тем больше промежуток времени от начала работы элементарного слоя, находящегося на расстоянии L , до момента его насыщения.

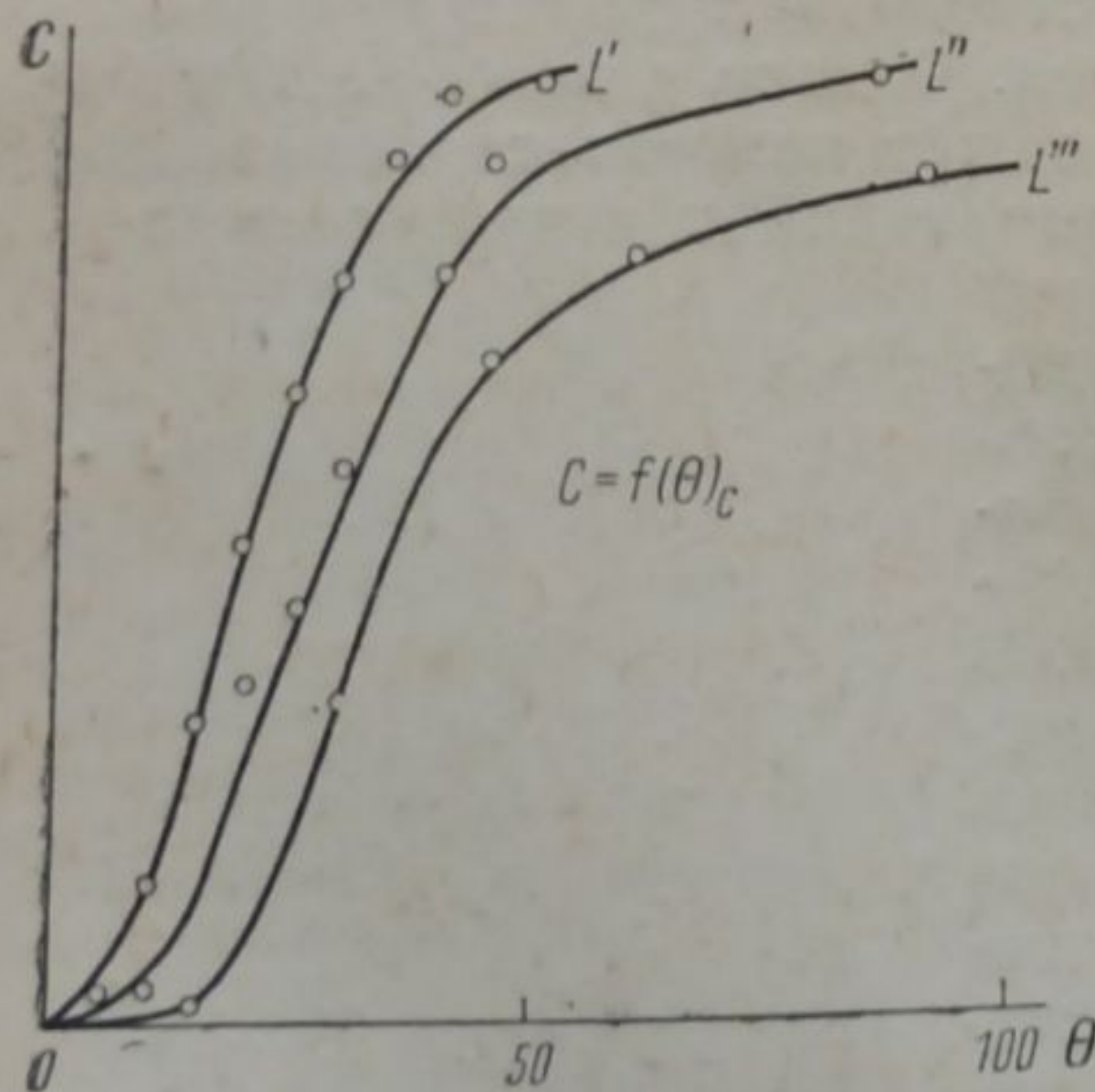


Рис. 2. Нарастание концентрации за слоем активного угля для трех длин слоев $L' < L'' < L'''$

Кривые $C = f(L)$ передают падение концентрации поглощаемого вещества для разных моментов времени по длине слоя. Относительно вида этих кривых в указанной работе Шилов и сотрудники⁸ отмечают «заметное искажение всей фронтальной кривой по мере ее продвижения».

Лишь в очень грубом приближении можно считать, что, начиная с некоторого времени, фронтальная кривая передвигается не изменяясь.

При сделанном выше феноменологическом описании явлений мы указали приближение, которое

пригодно для грубого описания части опыта, отвечающего большим значениям L .

Эта оценка с указанием на грубость приближения была сформулирована Шиловым и его учениками на основании анализа экспериментального материала. Эта оценка отвечает картине параллельного перенесения фронта. Смысл ее сводится к следующему.

Начиная с некоторого момента, фронтальная кривая переносится вдоль слоя сорбента не изменяясь. Тогда отсюда, уже как следствие, должно иметь место постоянство выходных кривых для разных значений L и прямолинейный ход зависимости $\theta = f(L)$. Таким образом картина параллельного перенесения весьма приближенно описывает часть опыта, отвечающего большим значениям L , не затрагивая начального периода опыта.

На рис. 3. изображена зависимость $\theta = f(L)$, отвечающая картине параллельного перенесения. Для количественного описания следовало бы указать три константы. Две должны определить положение прямой на плоскости, а третья длину L_0 , начиная с которой становится верной прямолинейная зависимость $\theta = f(L)$. Шилов и его ученики выбирают эти константы следующим образом.

Для определения положения прямой на плоскости они выбрали угловой коэффициент прямой K и отрезок, отсекаемый на оси времени τ (рис. 3). K носит название коэффициента защитного действия. K , равное $\frac{d\theta}{dL}$, передает изменение защитного действия при увеличе-

нии длины слоя на 1 см и имеет размерность LT^{-1} . τ носит название потери времени защитного действия.

Третья постоянная обозначается L_0 и передает длину, начиная с которой имеет место параллельное перенесение фронта.

Шилов не дал изложенной схеме какого-либо физического обоснования. Поэтому он смог дать формулу для одной из трех указанных постоянных, которая может быть выведена феноменологически без каких-либо физических предпосылок. Это относится к коэффициенту защитного действия.

Действительно по определению $K = \frac{\Delta\theta}{\Delta L}$.

Здесь $\Delta\theta$ время, необходимое для продвижения фронтальной линии на отрезок ΔL . Так как предполагается, что при передвижении фронт не изменяется, то в результате этого продвижения будет насыщено $S\Delta L$ см³ угля.

Если адсорбционная емкость единицы объема равна a мг/см³, то для насыщения этого объема потребуется $S\Delta La$ мг. В единицу времени в слой поступает $C_0 V$ мг/мин вещества, поэтому

$$\Delta\theta = \frac{S\Delta La}{C_0 V},$$

следовательно,

$$K = \frac{\Delta\theta}{\Delta L} = \frac{Sa}{C_0 V} = \frac{a}{\alpha C_0}.$$

Здесь $\alpha = \frac{V}{S}$ — скорость, рассчитанная на 1 см² сечения.

Следует отметить, что формула для K представляет, несмотря на грубость приближения, с которым она выведена, практический интерес.

Однако такого же типа феноменологических выводов нельзя дать для τ и L_0 .

Целью теории Мекленбурга-Кубелка в сущности являлось определение τ и L_0 для грубого представления динамики сорбции, при котором допускается параллельное перенесение фронта газа. Но поставив перед собой эту задачу, Мекленбург и Кубелка не сформулировали условий, при которых должно иметь место в точности параллельное перенесение фронта.

Физические же предпосылки, выбранные ими, частью не сформулированы вообще, частью сформулированы неверно, а частью не верны по своему существу.

Кроме того, как далее будет показано, они допустили математические ошибки, лишаящие смысла выведенные ими формулы.

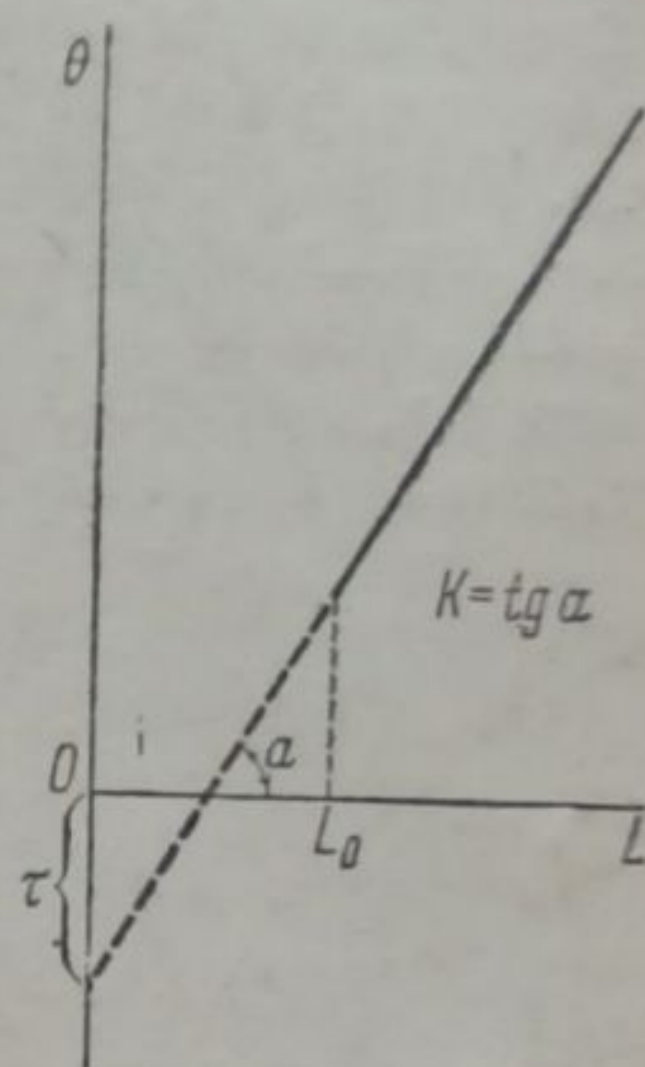


Рис. 3. $\theta = f(L)$ для участка прямолинейной зависимости

Подлинная теория динамики сорбции должна покоиться на физических посылах, относящихся к трем сторонам явления: статике, кинетике и аэродинамике процесса.

К статике относятся термические уравнения сорбции. К кинетике относится обсуждение процесса, определяющего скорость сорбции. Аэродинамика должна передать режим газового потока в слое сорбента.

Мекленбург и Кубелка четко формулируют только второе положение. За фактор, определяющий скорость процесса, авторы принимают диффузию газа к зерну. Вообще, ввиду быстроты ван-дер-ваальсовой адсорбции, это положение является правдоподобным, особенно в свете опытов Hagedorn⁹, показавшего, что скорость сорбции в вакууме в сотни раз больше скорости сорбции при наличии воздуха. Конечно, наряду с диффузией к зерну может иметь место диффузия через широкие каналы пор внутрь зерна. Однако можно показать, что в хорошем приближении, с точностью до постоянной, теория, построенная на предположении диффузии к зернам, охватывает и этот процесс.

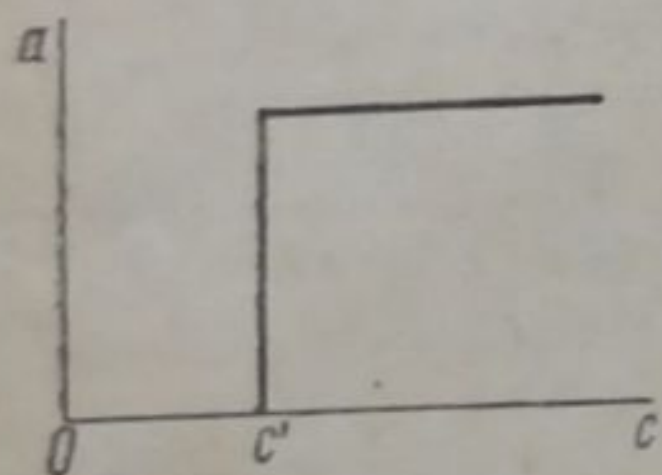


Рис. 4. Изотерма для «математического сорбента»

В отношении статике автор в сущности последовательно не рассматривает ни одной изотермы. Деланое по ходу вывода предположение отвечает изотерме, изображенной на рис. 4. Автор называет уголь, имеющий такую изотерму, «математическим» адсорбентом. С точки зрения капиллярной конденсации таковая изотерма отвечает наличию капилляров одного радиуса.

Такой уголь не должен адсорбировать совсем при концентрациях, меньших некоторой величины C' . При этом насыщение отвечает этой же концентрации. Однако последовательно эта изотерма авторами не разобрана, и основные положения теории Мекленбурга противостоят этой изотерме. Кроме того авторы не указали на то, что теория, построенная на указанной изотерме, должна отвечать действительному опыту, проведенному при концентрациях, лежащих далеко в области насыщения.

Третье положение сводится к использованию формулы Нернста для описания скорости диффузии

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{DF}{\delta}(C-C').$$

Здесь dm — количества продиффундированного газа за время dt через поверхность F ; D — коэффициент диффузии; δ — толщина так называемого адхерированного слоя. Более подробно понятие адхерированного слоя выясняется в книге М. М. Дубинина⁴ при изложении теории Мекленбурга-Кубелки: «Несмотря на постоянство линейной скорости тока воздуха в объеме, вблизи стенки скорость слоев воздуха будет резко падать так, что слой воздуха, непосредственно соприкасающийся с поверхностью тела, будет являться неподвижным» («Явление внутреннего трения газа»).

C и C' — концентрация на границах этого адхерированного слоя. Аэродинамика¹⁰ знает два основных режима движения газа — турбулентное и ламинарное. В обоих случаях нет никакого неподвижного слоя газа; при ламинарном движении имеет место параболическое распределение скорости по сечению трубы, при турбулентном движении вдоль стенок сохраняется тонкий слой, движущийся ламинарно. При ламинарном движении диффузия, перпендикулярная к потоку, должна протекать сквозь все поперечное

сечение канала, при турбулентном движении завихрения обеспечивают перемешивание газа внутри основной части канала, и диффузия должна проходить лишь через ламинарный прилегающий к стенке слой. При этом дело не в неподвижности или «замедленной»⁴, как пишет Дубинин, скорости газа, а в отсутствии завихрений. Толщина ламинарного слоя падает с линейной скоростью газа по следующему эмпирическому закону:

$$\delta = \frac{\delta_0}{\alpha^n};$$

здесь δ и n — эмпирические постоянные в том случае, когда сопротивление диффузии лежит в турбулентном ядре. Под δ надо понимать толщину эквивалентной ламинарной пленки.

Таким образом «теория» Мекленбурга-Кубелки предполагает турбулентное движение, хотя авторы этого и не понимали.

Зависимость же сопротивления от скорости (данные Забежинского) (рис. 5) при практически интересных скоростях воздуха через слой сорбента ($\alpha < 1$ л/мин/см²) весьма близка к пропорциональности. Это указывает на то, что поток практически ламинарен. Таким образом выше сформулированные физические посылки Мекленбурга-Кубелки не отвечают реальному опыту.

Авторы неверно представляют себе также и общую картину динамики при выполнении поставленных физических условий.

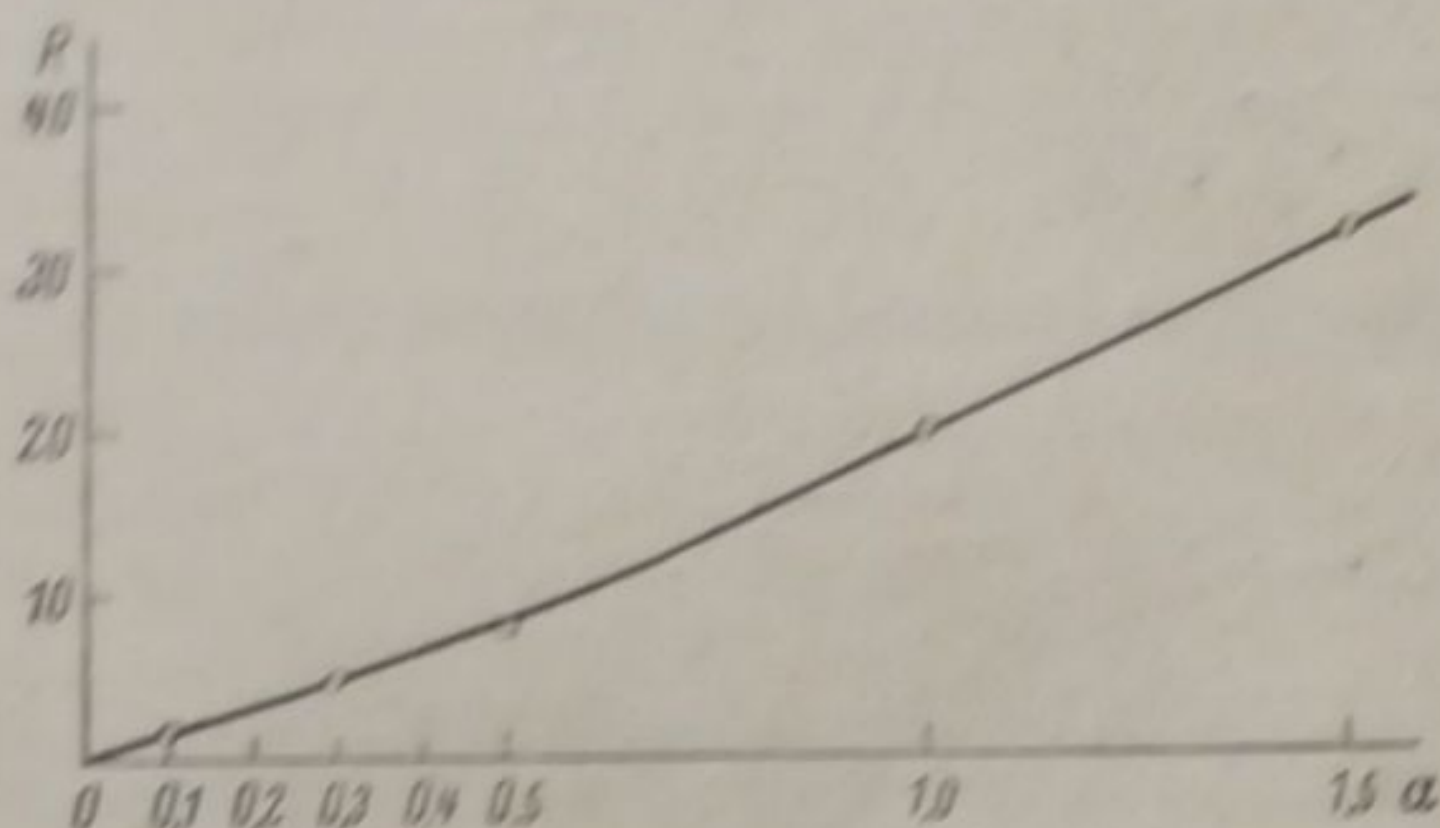


Рис. 5. Зависимость сопротивления R мм H_2O от скорости α (по опытам Забежинского)

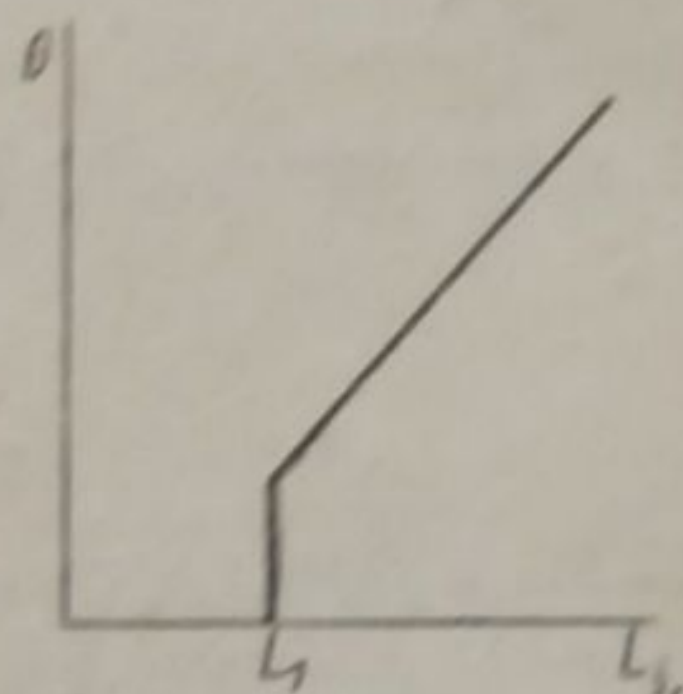


Рис. 6. $\theta = f(L)$ для «математического сорбента»

Прежде всего это относится к зависимости $\theta = f(L)$. Разберем динамику сорбции, отвечающей изотерме, положенной в основу теории Мекленбурга-Кубелки и изображенной на рис. 4. Можно указать определенную длину L_1 , на которой проскок произойдет практически мгновенно. Это — расстояние, которое пройдет первый элементарный объем газовой смеси, пока его концентрация не понизится с C_0 до C_1 . Ввиду того что согласно рис. 4 равновесная концентрация вплоть до момента насыщения постоянна, следующий элементарный объем смеси в точности повторит историю первого. И вплоть до насыщения первого элементарного слоя адсорбента фронт газа не будет передвигаться и будет иметь место стационарное состояние, при котором концентрация газа в любой точке не зависит от времени.

После насыщения первого элементарного слоя фронт газа начнет перемещаться поступательно с постоянной скоростью. Рассмотренной картине отвечает зависимость $\theta = f(L)$, изображенная на рис. 6.

Мы видим, что кривая весьма далека от полученной на опыте зависимости $\theta = f(L)$, изображенной на рис. 1. Это объясняется отличием реальной изотермы от изотермы, лежащей в основе теории Мекленбурга-Кубелки.

Авторы этой теории, не уяснив действительной картины динамики сорбции на «математическом угле», предполагают отсутствие стационарного периода с неподвижным фронтом газа и считают, что фронт все время передвигается, и к моменту насыщения первого элементарного слоя длина, на которой имеет место проскок L_0 , значительно больше L_1 .

Однако выводимая ими формула (при этом неверно) для L_0 на самом деле относится к L_1 , и если они предполагают $L_0 \gg L_1$ (по Мекленбургу $S_x \gg S_1$), то ее никак нельзя применять к L_0 .

Дадим естественный и правильный вывод для L_1 , определив для этого зависимость концентрации от длины слоя для стационарного режима. Составим баланс пара для элемента сорбента, находящегося на расстоянии L от входа:

$$VCdt - V(C_1 + \frac{dC}{dL}dL)dt - DF \frac{C - C'}{\delta} SdLdt = 0. \quad (1)$$

Два первых слагаемых дают количество пара, остающегося в элементе слоя сорбента за время dt благодаря наличию скорости V . Третье слагаемое передает согласно формуле Нернста количество вещества, продиффундированного к сорбенту за время dt . D — коэффициент диффузии; F — поверхность единицы объема адсорбента; $\frac{C - C'}{\delta}$ — градиент концентрации в ламинарном слое.

Обозначим

$$\frac{DF}{\delta} = \beta.$$

Решим уравнение (1), приняв во внимание краевое условие $C(0) = C_0$.

$$C_1 - C' = (C_0 - C') e^{-\frac{\beta}{\alpha} L}.$$

Если индицируемая концентрация равна или меньше C' , то, как это легко видеть, на любой длине будет иметь место мгновенный проскок. Поэтому будем считать $C_1 \gg C'$.

Отсюда

$$L = \frac{\alpha}{\beta} \ln \frac{C_0 - C'}{C_1 - C'}. \quad (2)$$

Это уравнение отличается от фигурировавшего в теории Мекленбурга тем, что в последнем вместо $\frac{\alpha}{\beta}$ стоит множитель $\frac{\alpha}{\beta} \times$. Здесь $\times$ доля площади в сечении адсорбента, отвечающая промежуткам между зернами. Это одна из ошибок «теории» Мекленбурга-Кубелки. Грубая ошибка Мекленбурга состоит в неправильном написании основного уравнения «теории». Мекленбург пишет его следующим образом:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{DF}{\delta} (C - C'); \quad (2a)$$

такого уравнения для искомого C вообще нельзя писать, ибо C зависит лишь от L и не зависит от времени.

Сделаем предположение, что речь идет о диффузии из движущегося объема ΔW , т. е. что система координат движется со скоростью $\frac{\alpha}{\times}$. Но и тогда приведенное уравнение не верно. Действительно, по Нернсту:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{DF \Delta W'}{\delta} (C - C'),$$

dm — здесь количество пролифундировавшего вещества, $\Delta W'$ — объем угля, находящегося при соприкосновении с рассматриваемым объемом; $F\Delta W'$ — его поверхность.

Тогда

$$dm = \Delta W de;$$

здесь ΔW — рассматриваемый объем газа,

Между ΔW и $\Delta W'$ существует следующее отношение:

$$\Delta W = \kappa \Delta W',$$

Поэтому мы получаем вместо «уравнения» Мекленбурга следующее уравнение:

$$\kappa \frac{dc}{dt} = \frac{Dt}{\delta} (C - C'). \quad (3)$$

Последовательное решение уравнения (3) приводит к тем же результатам, что было дано выше [уравнение (2)]. Исходя же из формулы (2а), Мекленбург приходит к неверной формуле, описывающей L_1 .

Неверно выведенное уравнение Мекленбург совершенно произвольно применяет не к L_1 , которое оно определяет, а к L_0 (в обозначениях Мекленбурга не к S_1 , а к S_x), чего нельзя делать и с уравнениями, построенными правильно.

Этой операцией Мекленбург-Кубелка отождествляет длину слоя, на которой имеет место мгновенный проскок (L_1), с длиной слоя (L_0), начиная с которой приближенно имеет место параллельное продвижение фронта, что отвечает моменту насыщения первого элементарного слоя.

Мы видим по рис. 1, что L_0 значительно больше L_1 (по Мекленбургу $S_x > S_1$). Следовательно, равенство L_1 и L_0 , требуемое идеализированной картиной (рис. 6), не выполняется.

Во всяком случае никак нельзя применять формулу для L_1 к проекции точки a (рис. 1). Это самая грубая из всех ошибок «теории» Мекленбурга-Кубелки. L_0 будет зависеть от емкости угля, что не имеет места для L_1 . Эта операция могла быть осуществлена лишь потому, что в теории Мекленбурга не делается абсолютного расчета; все постоянные соединяются и определяются из опыта. При этом применение формулы, описывающей L_1 , к L_0 , которая значительно превосходит L_0 , приводило лишь к тому, что опытно определенные постоянные имели неестественные значения.

Так как значения F , D и κ могут быть оценены, то имеется возможность произвести абсолютный расчет δ_0 [см. формулу (2)]. При этом δ_0 оказывается больше диаметра зерен, что, конечно, совершенно лишено смысла.

Этот результат совершенно понятен, ибо L_1 пропорционально δ_0 , и для того, чтобы получить для L_1 величину в 10 раз большую, надо преувеличить в 10 раз значение δ_0 .

Построенная на далеких от реальности физических посылок, к тому же неправильно сформулированных и обработанных, содержащая грубые математические и логические ошибки, теория Мекленбурга и Кубелки не может описывать опыт. Согласие с частью опытов может быть достигнуто путем введения эмпирических постоянных. Всего в теории вводятся пять эмпирически определяемых констант. (В противоречии с основами «теории», покоящимися на рассмотрении изотермы сорбции на «математическом сорбенте», в расчетные уравнения теории вводится изотерма Фрейндлиха, имеющая две постоянных⁵).

Благодаря такому обилию констант весьма грубо удается описать зависимость τ от C , V , d . При этом согласию между опытом и

«теорией» помогает свобода выбора точки, начиная с которой имеет место прямолинейная зависимость между θ и L .

Однако такое «эмпирическое» описание опытного материала, во-первых, бесперспективно, так как с помощью его нельзя предвидеть, а во-вторых, неминуемо должно войти в противоречие со значительной частью экспериментального материала, что в действительности и имеет место.

Это противоречие идет по линии отсутствия прямолинейной зависимости $\theta = f(L)$, параллельности перенесения фронта газа в слое сорбента и отсутствия постоянства нарастания концентрации за слоями различной длины (Шилов⁸, Бохарт и Адамс¹¹ и др.).

Интересно, что даже лица, стоящие на позициях теории Мекленбурга, наталкивались на грубые противоречия между опытом и «теорией». Так М. Дубинин и сотрудники¹² констатировали зависимость τ и K от чувствительности индикации газа. Обе эти величины отчетливо уменьшаются с улучшением индикатора. (В опытах Дубинина и сотрудников примерно в два раза.) Между тем K должно по теории Мекленбурга вообще не зависеть от чувствительности индикатора. Однако, к сожалению, это не вызвало естественной критики теории Мекленбурга. Правда, возникла горячая дискуссия о преимуществах обозначения τ или h ($h = \frac{\tau}{K}$), т. е. в сущности о способах определения прямой на плоскости. Сам Мекленбург в противоречии с своей «теорией» обнаружил, что при высоких концентрациях определяемая из опыта величина a (по формуле $K = \frac{a}{aC_0}$) примерно на 20% меньше величины равновесной адсорбции емкости. Далее он констатирует зависимость K от d . Наконец, при небольших концентрациях (порядка $4 \cdot 10^{-2} \text{ мг/л}$) намечаются отклонения от прямолинейной зависимости θ от L . При этом кривая при больших временах отклоняется вверх от прямой, т. е. опытные времена оказываются больше вычисленных⁷ (рис. 1).

Выводы

В статье дана критика основных положений и содержания «теории» Мекленбурга. Показано, что она является ошибочной и лженаучной схемой.

Москва

Поступило в редакцию
11 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Mecklenburg, Kubelka, Über Schichtenfiltration, ein Beitrag zur Theorie der Gasmaske, Elektrochem., 31, 488, 1925.
2. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, глава 5-я, 1935.
3. М. М. Дубинин, Там же, стр. 508.
4. М. М. Дубинин, Там же, стр. 274.
5. М. М. Дубинин, Там же, стр. 295.
6. М. М. Дубинин, Там же, стр. 322–326.
7. М. М. Дубинин, Там же, стр. 323, табл. 79.
8. Шилов, Лепинь и Вознесенский, Ж. Р. Х. О., 51, 1107, 1929, Koll. Z., 49, 288, 1929.
9. Harned, J. Am. Chem. Soc., 42, 372, 1920.
10. Прандтл-Титъен, Гидро-и аэродинамика, ОНТИ, 1935.
11. Bohert and Adams, J. Am. Chem. Soc., 45, 523, 1920.
12. Дубинин, Андреев, Милехина и др., Журн. прикл. хим. 4, 1100, 1932.

О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ СЕРЕБРА

А. Т. Вагрян

Данные о перенапряжении металлов показывают, что зависимость между плотностью тока и величиной поляризации довольно сложна. Так, например, Эрдей-Груц и Фольмер¹ установили, что величина поляризации изменяется различно при прямом и обратном ходе изменения плотности тока. Поляризационные кривые при прямом и обратном направлении изменения поляризации не совпадают друг с другом.

Причина этого расхождения подробнее не выяснялась. Естественно возникает вопрос, какая же из этих кривых выражает действительную зависимость между плотностью тока и перенапряжением, и в чем причина расхождения их?

При электролитическом осаждении серебра из растворов его солей Эрдей-Груц² установил, что зависимость между плотностью тока и перенапряжением выражается различно для растворов, содержащих различные комплексные соединения серебра.

В работах Есина и его сотрудников³ на других металлах также найдено, что зависимость между плотностью тока и перенапряжением получается различная в разных растворах.

В ряде работ⁴ было показано, что в первые моменты электролиза величина поляризации гораздо больше, чем в последующие, как в случае чужеродного, так и в случае однородного (при серебре) катода.

С другой стороны, из экспериментальных результатов Самарцева и Евстропьева⁴ видно, что величина поляризации (η) не зависит от силы тока.

В предыдущей работе⁵ было показано, что кажущаяся и действительная плотности тока очень часто резко отличаются друг от друга¹⁾, и вследствие этого неточный учет плотности тока при изучении перенапряжения металлов, а также и других явлений, имеющих место при электроосаждении металлов и зависящих от плотности тока, может привести к ошибочным результатам.

Мы полагаем, что отмеченная выше неоднозначность результатов исследования зависимости величины поляризации от плотности тока объясняется в первую очередь неточным учетом действительной плотности тока.

Аналогичное предположение в отношении начальной поляризации высказал Михалев⁷. Однако это предположение им не было экспериментально обосновано. Для проверки этого предположения мы исследовали изменение перенапряжения серебра при электроосаждении последнего из раствора AgNO_3 с учетом изменения активной поверхности электрода.

¹⁾ То обстоятельство, что действительная и кажущаяся плотности тока отличаются друг от друга, отмечалось многими авторами⁶. Однако ни одним из них эта мысль не была развита.

Экспериментальная часть

Одновременное наблюдение изменения величины поляризации и увеличения активной поверхности электрода во время электролиза требует введения некоторых изменений в обычный прибор.

Нами применялся следующий прибор (рис. 1): электролит вводился в резервуар *A* емкостью в 100 см³, и в течение 2,5 час. насыщался азотом (азот предварительно пропускался через печь с медной сеткой для очистки от кислорода). Затем электролит под давлением азота перекачивался в катодную часть прибора *B*. Катодом служил конец платиновой проволоки, впаянной в стеклянный капилляр. Капилляр этот посредством длинного шлифа вводился в катодную часть прибора; это давало в конце каждого опыта возможность после перекачки электролита обратно в резервуар *A* вынимать катод для обновления его поверхности. Поверхность катода обновлялась следующим образом. После удаления осевших кристаллов серебра осколком стекла электрод в течение 10 мин. поляризовался в чистой 1*N* серной кислоте, сначала анодно, а затем катодно. Вслед за этим он тщательно промывался дважды дистиллированной водой, после чего снова переносился в сосуд *B*. Перед началом опыта через катодную часть в течение некоторого времени пропускался азот; только после этого в нее перекачивался электролит из резервуара *A*.

Анодом служила серебряная пластинка. Для того чтобы воспрепятствовать попаданию загрязнений из анодной части прибора в катодную, анод помещался в отдельном сосуде *C*, который отделялся от катодной части хорошо пришлифованным краном.

В сосудике *D* находилась посеребренная серебряная пластинка, служившая электродом сравнения.

Раствор электролита приготавливался из химически чистого азотнокислого серебра, предварительно трижды перекристаллизованного из бидистиллята.

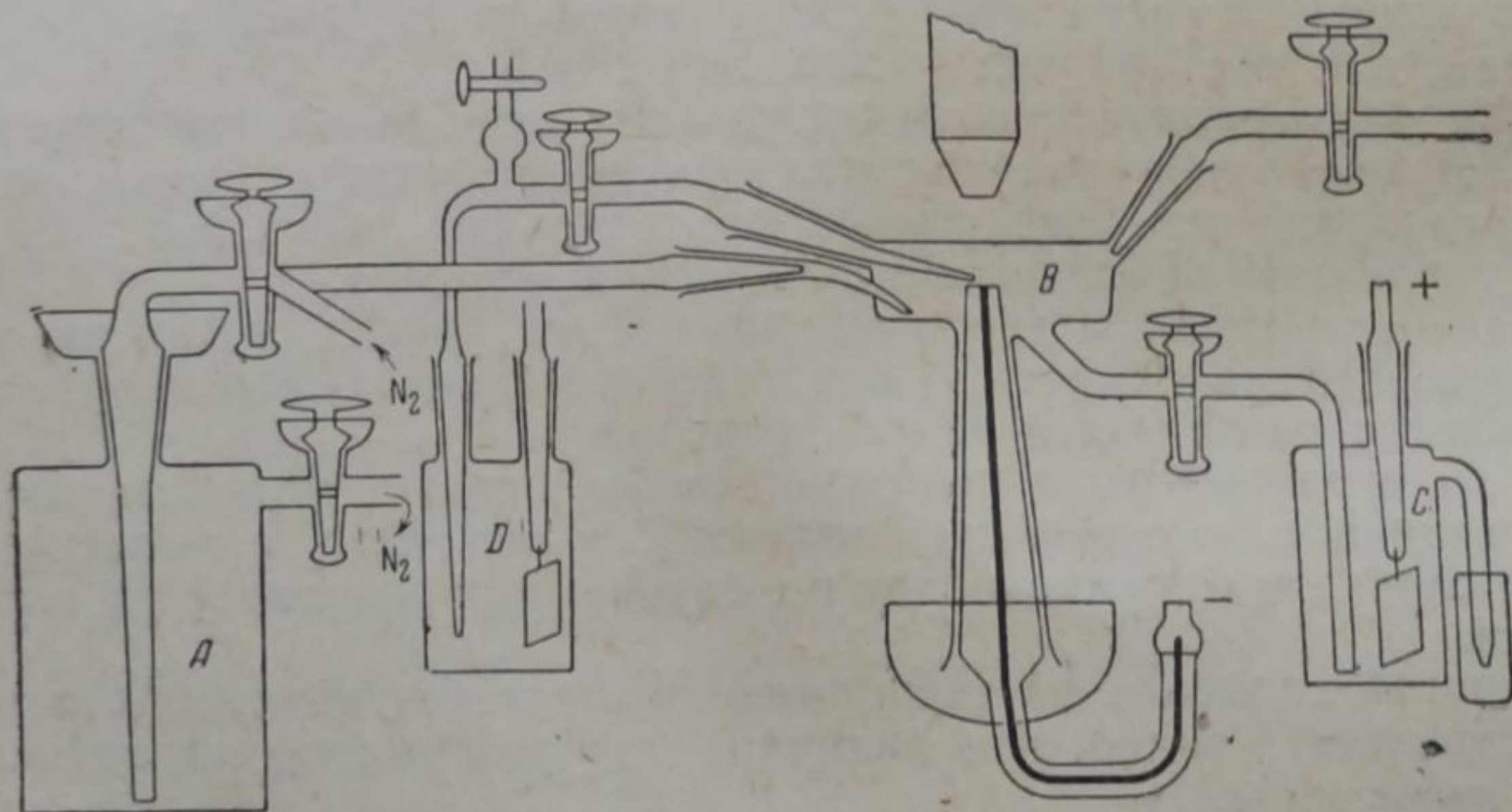


Рис. 1

При проведении опытов в описанном приборе сила тока с момента включения и до самого конца опыта оставалась постоянной, за исключением тех случаев, которые нами далее специально оговорены. Постоянство силы тока в цепи достигалось путем последовательного включения большого сопротивления. Опыты проводились при температуре 20—22°. Колебания найденных нами значений величины поляризации в одинаковых условиях опыта не превышали 0,2 мВ. При изменении степени очистки электролита и количества попадающего в раствор кислорода величина поляризации изменялась очень сильно.

Полученные нами результаты приведены на рис. 2, 3 и 4. На оси абсцисс отложено время, а на оси ординат — перенапряжение. Как видно из рис. 2, в начале электролиза электродный потенциал быстро повышается, а затем после некоторого падения достигает постоянной величины¹⁾.

¹⁾ Аналогичные кривые ранее были получены другими авторами.

Рис. 2 показывает, что полученные в трех различных опытах точки хорошо ложатся на одной кривой¹⁾.

Наблюдения над поверхностью электрода во время поляризации катода показывают, что независимо от того, сколько зародышей образуется на катоде в первый момент, дальнейший процесс идет следующим образом: с ростом зародышей некоторое время растет активная поверхность электрода и вместе с тем уменьшается плотность тока d_2 и уменьшается перенапряжение металла.

Когда d_2 снижается до определенной величины, наступает пассивирование отдельных граней или целых кристаллов, и рост их прекращается. Таким образом скорость пассивирования при данных условиях определяет величину плотности тока и перенапряжения, которые при дальнейшем пропускании постоянного тока уже не изменяются в силу равновесия двух взаимнопротивоположных процессов — отложения и пассивирования. Когда на поверхности катода растет только один кристалл, то при постоянной силе тока он принимает вид нити⁸.

При электролизе более чистых растворов нитеобразный рост кристалла вследствие меньшей скорости пассивирования нарушается. В некоторых долго длившихся опытах наблюдалось нарушение нитеобразного роста кристалла, с образованием в конце нити шарообразной массы²⁾. Нарушения эти обуславливались уменьшением количества растворенного в электролите кислорода или других пассивирующих примесей, вследствие чего уменьшалась скорость пассивирования.

Измерение потенциала электрода и одновременное наблюдение за ростом кристалла при постоянной силе тока показывает, что всякое изменение активной поверхности электрода вследствие роста и пассивирования отражается на величине поляризации катода.

Каждая из приведенных на рис. 3 кривых изображает средние результаты измерения перенапряжения, полученные в нескольких опытах. Измерения производились в 6, 1,0 и 0,1N растворе.

Кривая I изображает изменение перенапряжения при электролизе 6N раствора азотнокислого серебра, при силе тока в $1,1 \cdot 10^{-5}$ А.

Поверхность катода равнялась $7,8 \cdot 10^{-3}$ см². Через некоторое время после включения тока в поле зрения микроскопа образовывалось 2—3 кристалла. Вслед за этим число растущих кристаллов уменьшалось, через некоторое время оставался только один расту-

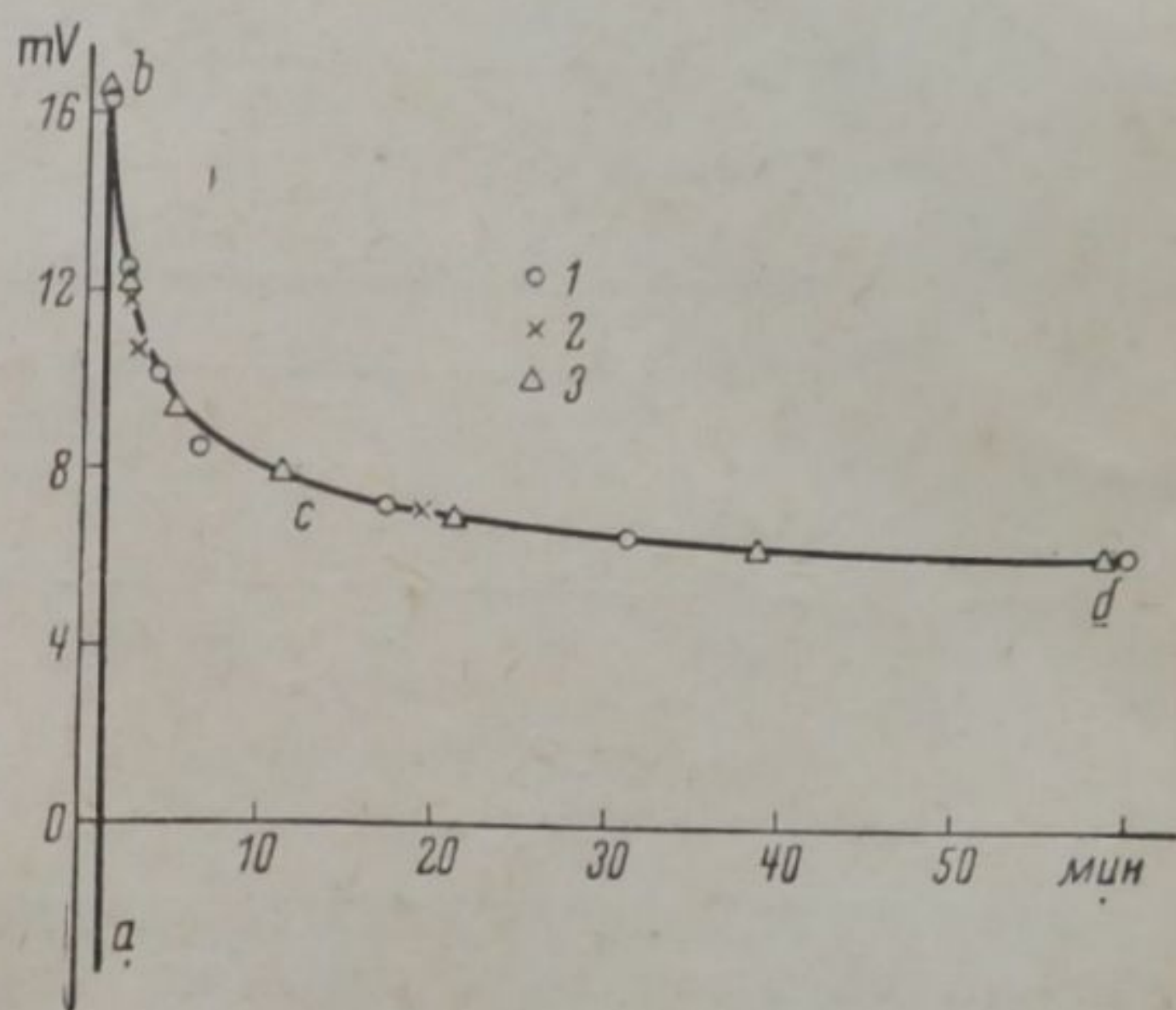


Рис. 2

¹⁾ Мы не приводим значений кажущейся плотности тока — d_1 (определяемой отношением силы тока к общей поверхности катода), так как эта величина, как показали наши опыты, совершенно не совпадает со значениями действительной силы тока — d_2 , выражаемой отношением силы тока к активной растущей части поверхности катода.

Так, при последовательном включении двух электролитических ячеек с катодами, отличающимися друг от друга по величине своей поверхности в 200 раз, измерения перенапряжения в одном и том же растворе дали почти одинаковую величину, из чего видно, что d_1 совершенно не обуславливает явления перенапряжения. Действительная плотность тока — d_2 в обоих случаях была одинакова.

²⁾ Аналогичные наблюдения были сделаны Самарцевым.

щий кристалл. Плотность тока на этом кристалле равнялась приблизительно $8 \cdot 10^{-2}$ А/см².

Следующая кривая II изображает изменение перенапряжения в опытах электролиза однонормального раствора азотнокислого серебра при силе тока в $1,1 \cdot 10^{-5}$ А. При этом образовывалось от 18 до 25 кристаллов.

Кривая III (рис. 3) изображает результаты исследования в 0,1N растворе азотнокислого серебра. При электролизе образовывалось от 50 до 70 кристаллов.

Рассмотрение приведенных на рис. 3 кривых приводит к следующим выводам.

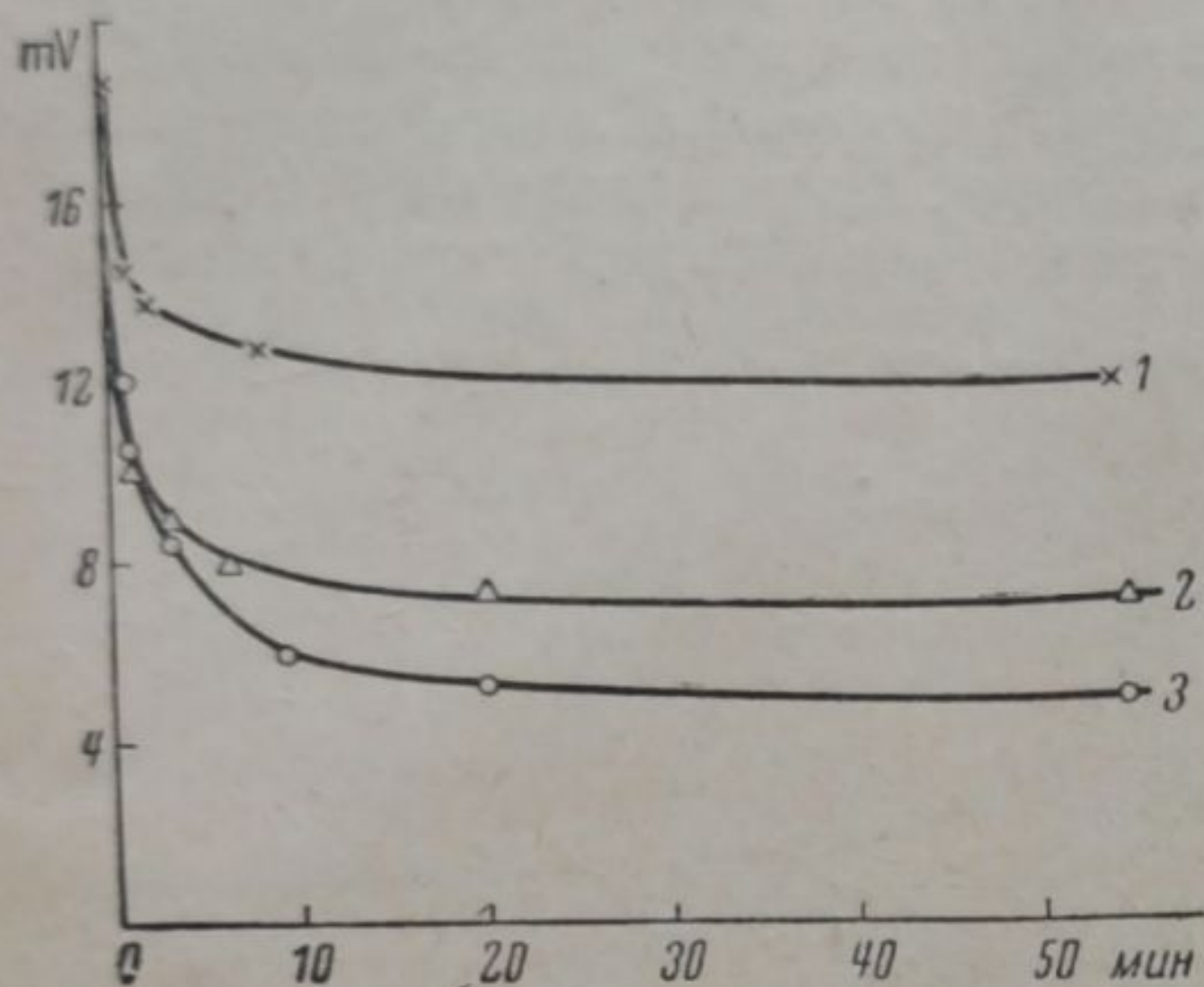


Рис. 3

1. Величина первоначальной активной поверхности при электролизе разбавленного раствора больше, чем в случае раствора концентрированного, что доказывается числом образующихся в начале кристаллических центров.

2. Величина перенапряжения при электролизе разбавленного раствора больше, чем при электролизе раствора концентрированного (при одинаковой кажущейся плотности тока d_1).

Представленные на рис. 4 кривые изображают результа-

ты влияния изменения силы тока на ход поляризационных кривых. При включении в начале опыта тока данной постоянной силы, как сказано выше, наблюдается высокий отрицательный потенциал, который, постепенно понижаясь, достигает некоторой постоянной величины. Одновременное наблюдение над поверхностью электрода показывает, что при этом активная поверхность также достигает постоянной величины. Увеличение силы тока с $2,4 \cdot 10^{-6}$ до $9,8 \cdot 10^{-6}$ А приводит к новому скачку потенциала (на рис. 4 обозначено буквой М). Это временное повышение потенциала вскоре исчезает, так же как и в начале поляризации, и потенциал практически достигает прежней величины.

Кривая II (рис. 4) изображает влияние изменения силы тока на перенапряжение при электролизе раствора азотнокислого серебра той же концентрации, что и в первом опыте, т. е. 6N, но в отличие от него тщательно очищенного от кислорода насыщением азотом. В этих условиях поляризация электрода при разных силах тока уже не сохраняет вполне одинакового значения.

Уменьшение первоначальной силы тока с $9,4 \cdot 10^{-6}$ до $1,15 \cdot 10^{-6}$ А вызывает быстрое падение катодного потенциала. Далее потенциал постепенно повышается и достигает в конце концов некоторой постоянной величины, отличной, однако, от его первоначального значения. Дальнейшее увеличение и уменьшение силы тока приводит, как видно из кривой, к совершенно аналогичным изменениям потенциала, причем каждый раз устанавливается некоторое постоянное значение его, несколько различное для токов разной силы. Наблюдение над поверхностью катода показало, что при изменении силы тока образования новых кристаллов не происходит, а только имеет место утолщение или утоньшение линейно растущего кристалла.

Кривая III (рис. 4) представляет изменение потенциала с изменением силы тока при электролизе насыщенного азотом 0,1N раствора азотнокислого серебра. В этом опыте сила тока изменялась от 10^{-6} до 10^{-5} А. Как видно из кривой, изменение силы тока в этом опыте вызвало изменения поляризации, совершенно аналогичные изменениям, наблюдаемым в предыдущем опыте.

Таким образом рассмотрение кривых на рис. 4 приводит к следующим выводам.

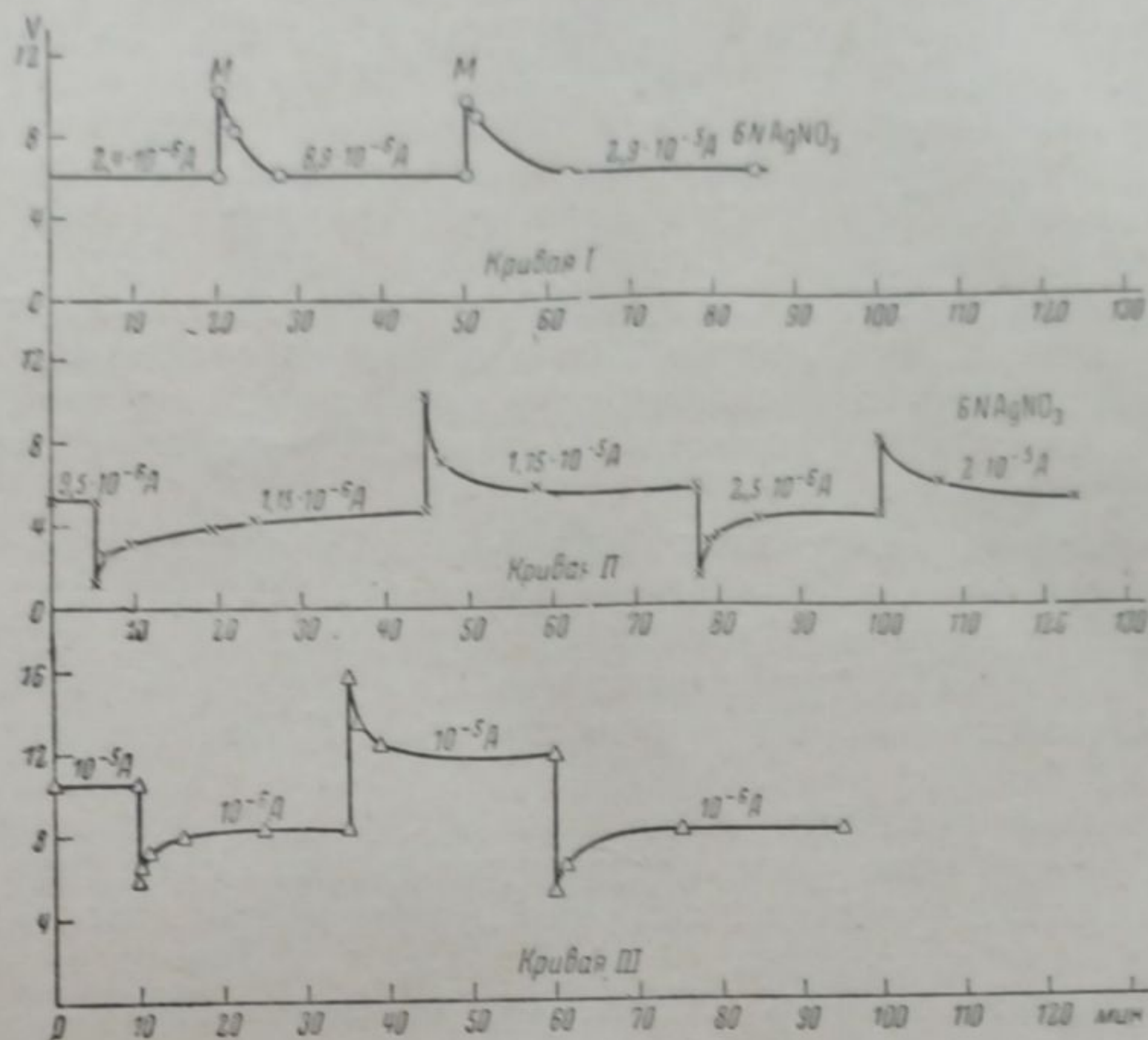


Рис. 4

1. Увеличение силы тока вызывает такое же временное повышение потенциала, какое наблюдается в начале электролиза. Уменьшение силы тока вызывает временное снижение потенциала.

2. При электролизе растворов, содержащих кислород воздуха и приготовленных из азотнокислого серебра, перекристаллизованного лишь один раз, величина устойчивого значения потенциала ¹⁾ не зависит от силы тока.

3. В растворах, насыщенных азотом и приготовленных из трижды перекристаллизованной соли, величина устойчивого катодного потенциала несколько изменяется с изменением силы тока, и это изменение тем больше, чем больше разбавлен раствор.

Обсуждение результатов

Теоретическое объяснение высокой катодной поляризации в первые моменты электролиза было дано рядом авторов. Так, Эрдей-Груц и Фольмер, Эрдей-Груц и Вик предположили, что для образования новой фазы (кристаллический зародыш) необходима затрата добавочной работы, чем и объясняется повышенная поляризация катода при образовании первых зародышей.

Самарцев и Евстропьев объясняют это явление тем, что нейтрализация ионов и вхождение их в кристаллическую решетку не

¹⁾ Участок кривой *cd* (см. рис. 2) мы называем участком устойчивого потенциала.

являются одним актом, а образуется промежуточное состояние металла, и для образования зародышей необходимо известное пересыщение в этом состоянии. Степень пересыщения определяет величину максимума потенциала. После образования зародышей происходит быстрая кристаллизация. Вследствие «рассасывания» происходит падение напряжения вплоть до наступления равновесия между выделившимся металлом и промежуточной фазой.

Недостаточность объяснения Эрдей-Груц и Фольмера очевидна из наших опытов по влиянию изменения силы тока на ход поляризационных кривых (кривая II, рис. 4). В этих опытах повышение силы тока вызывает резкое временное повышение поляризации, совершенно аналогичное высокой поляризации начального момента электролиза. Поскольку при этом не наблюдалось образования новых кристаллов, постольку повышение поляризации должно быть объяснено повышением силы тока, а следовательно, и его плотности на активных местах катода. С другой стороны, понижение силы тока вызывает такой же скачок потенциала в обратную сторону.

Неправильность представления о промежуточном пересыщенном состоянии, лежащее в основе объяснения Самарцева и Евстропьева, была показана Фольмером.

Несовпадение полученных Эрдей-Груц и Фольмером поляризационных кривых при изменении плотности тока в одних и тех же пределах в прямом и обратном направлениях объясняется именно тем, что во втором случае активная поверхность больше, а следовательно, действительная плотность тока d_2 больше, чем в первом случае.

Устойчивый потенциал выделения металла должен быть постоянным при разной силе тока, так как изменение силы тока вызывает соответственное изменение активной поверхности электрода. Действительная плотность тока d_2 при этом стремится к постоянной величине. Независимость величины поляризации от силы тока ясно выражена в результате опытов электролиза неочищенного раствора AgNO_3 . Наоборот, при электролизе очищенных растворов величина устойчивого потенциала изменяется с изменением силы тока, вероятно, в связи с тем, что устойчивый потенциал устанавливается медленнее. При этом с увеличением разбавления электролита зависимость величины поляризации от силы тока увеличивается (кривые II и III, рис. 4), что объясняется тем, что тут, наряду с изменением активной поверхности электрода, влияет также и изменение концентрации электролита.

Из приведенных материалов видно, что точный учет плотности тока d_2 дает возможность лучше понять ход поляризационных кривых.

Считаю приятным долгом выразить благодарность Б. Н. Кабанову за ценные советы и помощь при выполнении этой работы.

Выводы

1. При включении тока катодная поляризация сразу повышается, а затем быстро падает, со временем достигая почти постоянной величины, которая зависит от концентрации электролита и других факторов, а также от загрязнений.

2. При включении тока первоначальная повышенная поляризация является следствием высокой плотности тока на растущих частях катода.

3. Величина устойчивой поляризации катода уменьшается с увеличением концентрации электролита.

4. При высоких концентрациях электролита ($6N \text{ AgNO}_3$) с изменением силы тока в цепи (в 30 раз) величина устойчивой поляризации катода в менее чистых электролитах практически не меняется (в пределах $0,5 \text{ mV}$).

5. При низких концентрациях электролита ($0,1 N$) с увеличением силы тока потенциал устойчивого выделения увеличивается, особенно в чистых растворах.

Москва
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
20 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey-Gruz и. Volmer, Z. physik. Chem. **157**, 165, 1931.
2. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem. **172**, 157, 1935.
3. Есин и Левин, Журн. общ. химии, 1302, 1935; Есин и Матацев, Журн. физич. химии, **8**, 326, 1936; Есин и Алфимова, Журн. физич. химии, **8**, 137, 1936; Есин и Беклемышева, Журн. физич. химии, **10**, 145, 1937.
4. Le Blanc, Abh. Deutsch. Bunsen-Ges. **3**, 76, 1910; Erdey-Gruz и. Volmer, Z. physik. Chem. **157**, 182, 1931; Erdey-Gruz и. Wick, Z. physik. Chem. **162**, 63, 1932; Самарцев и Евстропьев, Журн. физич. химии, **5**, 854, 1934; Есин, Антропов и Левин, Acta Physicochimica, **3**, 1937 и т. д.
5. А. Т. Ваграмян, Журн. физич. химии, **10**, 443, 1937. См. также Ваграмян, ДАН, **22**, 234, 1939.
6. Erdey-Gruz и. Volmer, loc. cit.; Фольмер, Журн. физич. химии, **5**, 319, 1934. J. Billiter, Prinzipien der galvanotechnik, 1934; Б. Н. Кабанов, см. М. Дол, Основы электрохимии; Aten и. Voerlage, Rec. Trav. Chim., **39**, 720, 1920.
7. Махалев П. Ф., Изв. АН СССР, стр. 789, 1937, Отд. математики и естественных наук.
8. Самарцев, Доклады АН СССР, **2**, 478, 1935.
9. Volmer, Das elektrolitische Kristallwachstum, Paris, 1934.

К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКЕ ТЕОРИИ ДВОЙНОГО СЛОЯ О. ШТЕРНА

О. Есин и Б. Марков

В своей работе по экспериментальной проверке теории двойного слоя О. Штерна, Филпот¹, сопоставляя уравнения Гуи-Чэпмана и Штерна приходит к следующим выводам: теория Гуи-Чэпмана дает экспоненциальную зависимость плотности заряда металлической обкладки E от потенциала ϵ при любых значениях последнего; теория же Штерна приводит к линейной связи E с ϵ лишь в предельных случаях больших ϵ и концентрации c и к экспоненциальной для малых ϵ и c . Кроме того, как подчеркивает Филпот, из теории Штерна следует, что при заданном E и больших ϵ потенциал может быть выражен через c уравнением:

$$\epsilon = \text{const} \mp \frac{RT}{F} \ln c,$$

где знак $-$ относится к $E > 0$, а знак $+$ к $E < 0$. Полученные таким путем следствия из уравнений Штерна Филпот подтверждает своими опытами с ртутным электродом в растворах HCl и KCl.

Применяя, однако, аналогичный метод установления предельных зависимостей, легко показать, что из уравнения Гуи-Чэпмана:

$$E = a \sqrt{c} \left\{ \exp\left(\frac{\epsilon F}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{\epsilon F}{2RT}\right) \right\} \quad (1)$$

вытекает почти прямолинейная связь E с ϵ в области малых значений ϵ :

$$E \approx a \sqrt{c} \frac{F}{RT} \epsilon$$

и экспоненциальная для больших:

$$E \approx a \sqrt{c} \exp\left(\pm \frac{\epsilon F}{2RT}\right).$$

Полученные Филпотом довольно сложные экспериментальные кривые (E, ϵ) не всегда позволяют строго различить, представляют ли они, грубо говоря, два прямолинейных отрезка, связанных логарифмикой (Штерн), или две логарифмики, связанные прямой (Гуи-Чэпман): В особенности это относится к рис. 7 оригинала. Наконец, из уравнения Гуи-Чэпмана вытекают те же зависимости ϵ от c (для больших ϵ и заданного E), что и из теории Штерна. В самом деле, уравнение (1) в этом случае принимает вид:

$$\pm E \approx \pm a \sqrt{c} \exp\left(\pm \frac{\epsilon F}{2RT}\right),$$

откуда

$$\epsilon = \text{const} \mp \frac{RT}{F} \ln c$$

($+$ для $E < 0$ и $-$ для $E > 0$).

Более того, как было показано акад. А. Н. Фрумкиным², вывод последней зависимости вообще не связан со специальной формой теории и может быть получен из чисто термодинамических соображений.

Нам кажется поэтому, что, наряду с работами, ставящими себе целью экспериментально изучить, насколько уравнение Штерна способно охватить весь диапазон изменения ϵ с E , необходимы также исследования, посвященные экспериментальной проверке того принципиально нового, что собственно внесено Штерном в теорию двойного слоя. Наряду с введением конечного радиуса иона, этим принципиально новым моментом является, как известно, попытка количественного учета специфической адсорбции ионов; попытка, как это отмечает и сам Штерн, весьма приближенная, требующая дальнейших уточнений.

Одним из наиболее характерных следствий, отличающих теорию Штерна от теорий Гельмгольца и Гуи-Чэпмана, является возможность образования на поверхности с зарядом $E=0$ скачка электрического потенциала (по отношению к раствору), вызванного не обменом ионами между фазами (механизм Нернста), а лишь различием адсорбционных потенциалов (Φ_+ и Φ_-) катиона и аниона раствора. Для экспериментальной проверки этой стороны теории Штерна целесообразно поэтому исключить осложняющий картину обмен ионами между металлом и раствором и изучить, например, изменение потенциала максимума электрокапиллярной кривой ($E=0$) в зависимости от концентрации капиллярно-активных ионов в растворе.

Эти условия будут, повидимому, наиболее близкими к рассматриваемой Штерном картине, поскольку потенциал, обусловленный адсорбцией диполей³ растворителя здесь может быть принят почти постоянным (небольшая концентрация ионов в растворе и в адсорбционном слое по сравнению с концентрацией молекул растворителя). Контактный же потенциал⁴ совершенно отсутствует, так как изучаемый электрод и электрод сравнения ртутные.

Поскольку, однако, теория Штерна пренебрегает силами взаимодействия⁵ между адсорбированными ионами в том смысле, что не принимает во внимание нарушение беспорядочного распределения ионов параллельно поверхности раздела под действием этих сил, заранее можно ожидать известного расхождения ее с опытом⁵.

Рассмотрим теперь, какой вид должна иметь, согласно теории Штерна, зависимость потенциала максимума электрокапиллярной кривой от концентрации капиллярно-активного иона в растворе в том простейшем случае, когда адсорбционный потенциал одного из сортов ионов значительно меньше, чем у другого (например, в водном растворе KJ, где можно принять, что $\Phi_- \ll \Phi_+ = 0$). В этом случае, т. е. для $E=0$ и $\Phi_+ \rightarrow 0$, уравнения Штерна могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \zeta \\ Fz \left\{ \frac{1}{2 + \frac{1}{c} \exp\left(\frac{\Phi - F\epsilon}{RT}\right)} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} \exp\left(\frac{F\epsilon}{RT}\right)} \right\} &= \\ &= aV\bar{c} \left\{ \exp\left(\frac{-F\epsilon}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{F\epsilon}{2RT}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Принимая, далее, малое заполнение поверхности⁶ и достаточно отрицательные значения ϵ , получим

$$\frac{Fz}{a} V\bar{c} \left\{ \exp\left(\frac{-\Phi_- + F\epsilon}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-F\epsilon}{RT}\right) \right\} = \exp\left(\frac{-F\epsilon}{2RT}\right). \quad (3)$$

Как показывает анализ этого уравнения, оно в лучшем случае, т. е. при самых благоприятных для окончательного результата упрощениях, приводит к зависимости

$$\varepsilon \approx \alpha - \beta \ln c,$$

в которой коэффициент $\beta \leq \frac{RT}{F}$. Как видно будет из дальнейшего, наблюдаемая на опыте зависимость дает $\beta > \frac{RT}{F}$.

Введем в уравнение (2) два уточнения. Первое из них, предложенное Штерном⁷, заключается в том, что мы не отождествляем более потенциалы первого (ψ) и второго (ζ) слоев ионов (рис. 1, а и б, стр. 321). Второе уточнение сводится к следующему. Тот факт, что адсорбция аниона уменьшает число свободных мест для адсорбции катиона и наоборот, Штерн учитывает в первом приближении введением в изотермы для каждого сорта ионов в отдельности 2 вместо 1. Правильнее, конечно, воспользоваться непосредственно уравнением изотермы адсорбции двух сортов частиц⁸. При этих уточнениях уравнения Штерна примут вид:

$$E = k_0 (\varepsilon - \psi) = Fz \left\{ \frac{(\omega_1 - \omega_2) c}{1 + (\omega_1 + \omega_2) c} \right\} + a \sqrt{c} \left\{ \exp\left(\frac{F\zeta}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\zeta}{2RT}\right) \right\} \\ E_2 = k_1 (\psi - \zeta), \quad (4)$$

где

$$\omega_1 = b_1 \exp\left(\frac{-\Phi_- + F\psi}{RT}\right), \\ \omega_2 = b_2 \exp\left(\frac{-\Phi_+ - F\psi}{RT}\right). \quad (5)$$

В рассматриваемом случае (рис. 1, б) заряд металлической обкладки двойного слоя

$$E = E_1 + E_2 = 0,$$

т. е. $\psi = \varepsilon$, следовательно¹⁾,

¹⁾ Введение этих уточнений позволяет избежать некоторых ошибочных выводов. Так, при отождествлении ψ с ζ мы приходим к абсурдному заключению, что при очень больших c $\psi = 0$. В самом деле, при отсутствии этой поправки, т. е. при $\psi = \zeta = \varepsilon$, в уравнении (6) выпадает $k_1(\zeta - \varepsilon)$, а в уравнении (7) ζ заменяется ε . Полученное уравнение дает $\psi = \varepsilon = 0$ для очень больших c , в чем легко убедиться, поделив обе части уравнения на $\sqrt{c}$ и положив $c \rightarrow \infty$. Мы приходим к тому же результату, взяв для плотности заряда в адсорбционном слое (E_1) неисправленное (без второго уточнения) выражение Штерна. Вообще же говоря, при очень больших концентрациях, где $\zeta \rightarrow 0$, $\psi = \varepsilon$ может быть довольно значительной величиной. Действительно, поделив все три части уравнения (6) и (7) на $\sqrt{c}$ и приняв $c \rightarrow \infty$, мы получим $\zeta \rightarrow 0$, а $\varepsilon = \psi \neq 0$.

Далее уравнение (6), особенно без введения второго уточнения, совершенно аналогично уравнению, используемому Штерном для объяснения существования максимума или минимума кривой изменения электрокинетического потенциала с концентрацией раствора, с тем лишь различием, что роль ζ здесь играет величина ε . Как показывает анализ уравнения (6), т. е. уравнения, в котором более точно учтена совместная адсорбция двух сортов ионов, оно не дает ни максимума, ни минимума для кривой (ε, c). В самом деле, из уравнения (6) следует, во-первых, что ε не может быть равным $\pm \infty$ для $0 \leq c \leq \infty$, во-вторых, записав его в неявном виде

$$f(\varepsilon, c) = 0 \text{ и взяв } \frac{d\varepsilon}{dc} = - \frac{\partial f}{\partial c} \bigg/ \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}, \text{ получим, что для конечных значений } \varepsilon \text{ и } c \text{ ни } \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$$

не может быть равно нулю, ни $\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$ — бесконечности. Для $c = \infty$ получим лишь уравнение асимптоты. Отсюда непосредственно вытекает, что объяснение экстремума для электрокинетического потенциала, данное Штерном, основано на недоразумении или на отбрасывании выражения типа (7), т. е. E_2 , для диффузной части двойного слоя. В этой связи не лишена интереса попытка Бикермана⁹ объяснить, основываясь лишь на диффузной теории строения двойного слоя, максимум скорости катафореза без предположения о наличии максимума для электрокинетического потенциала.

$$Fz \left\{ \frac{(\omega_1 - \omega_2)c}{1 + (\omega_1 + \omega_2)c} \right\} = k_1 (\zeta - \varepsilon), \quad (6)$$

$$k_1 (\zeta - \varepsilon) = a \sqrt{c} \left\{ \exp\left(-\frac{F\zeta}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{F\zeta}{2RT}\right) \right\}. \quad (7)$$

Анализ уравнений (6) и (7) показывает, что и в этом случае не может быть получена зависимость

$$\varepsilon = x - \beta \ln c$$

с коэффициентом $\beta > \frac{RT}{F}$.

Медленное изменение ε с c , вытекающее из обычных и исправленных уравнений Штерна и не отвечающее наблюдаемому на опыте (см. ниже), обусловлено ростом [вместе с (ε)] адсорбции ионов противоположного знака (в нашем случае катионов). Рост концентрации, например, ионов J^- в растворе, увеличивает их адсорбцию и делает потенциал ε более электроотрицательным. Последнее обстоятельство (наряду с ростом c) облегчает адсорбцию ионов K^+ , что приводит к замедленному возрастанию плотности заряда в адсорбционном слое и в конечном итоге к менее резкому изменению ε с c .

Рассмотрим, наконец, предельный случай, искусственно устраняющий уменьшающее влияние адсорбции катионов на рост ε , т. е. допустим, что электростатическое притяжение катионов на поверхность металла (адсорбция, вызванное наличием ε , незначительно по сравнению с действием специфических сил адсорбции на анионы. Другими словами, примем, наряду

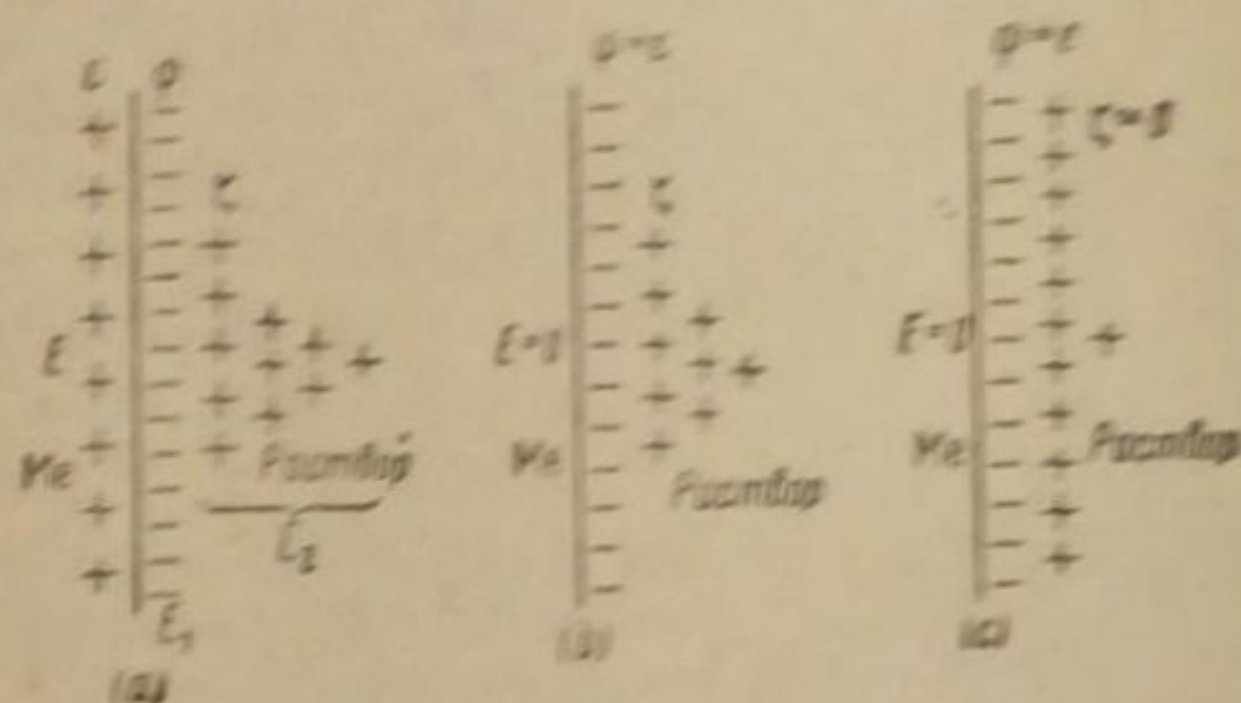


Рис. 1

с нашими прежними допущениями: $\Phi_- \ll \Phi_+ = 0$, что $|\varepsilon| \ll |\Phi_-|$. Положив¹⁰, кроме того, $\zeta = 0$, мы придем к структуре двойного слоя, изображенной на рис. 1, c. Это позволит нам, исходя непосредственно из картины (1, c), получить уравнение (8):

$$k_1 \varepsilon = \frac{Fz}{1 + \frac{1}{c} \exp\left(\frac{\Phi_- - F\varepsilon}{RT}\right)}, \quad (8)$$

которое для $c \rightarrow \infty$ дает

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{Fz}{k_1},$$

откуда

$$\varepsilon = \frac{\Phi_-}{F} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon} - 1 \right) c,$$

и, наконец, для малого заполнения поверхности, т. е. для $\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon} \gg 1$, имеем¹⁾

¹⁾ С грубыми упрощениями уравнение типа (9) может быть получено из (6), если отбросить в нем второе уточнение. При принятых выше допущениях оно запишется

$$k_1 \varepsilon = Fzc \left\{ \exp\left(-\frac{-\Phi_- + F\varepsilon}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\varepsilon}{RT}\right) \right\},$$

так как $\Phi_- \ll 0$, а $|\varepsilon| \ll |\Phi_-|$, то вторым экспонентом можно пренебречь, что приводит к уравнению типа (9). Вывод возможен для малого заполнения поверхности и для достаточно малых c .

$$\epsilon = \frac{\Phi}{F} - \frac{RT}{F} \ln \epsilon_{\infty} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{i},$$

$$\epsilon = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{i}. \quad (9)$$

Поскольку для проверки уравнения (9) мы не нашли в литературе достаточного числа экспериментальных данных, нами были произведены измерения потенциала максимума электрокапиллярных кривых для различных концентраций водного раствора КJ. Применяемая установка (схематически она представлена на рис. 2) была аналогична установке Гуи-Фрумкина. Поляризация ртутного мениска

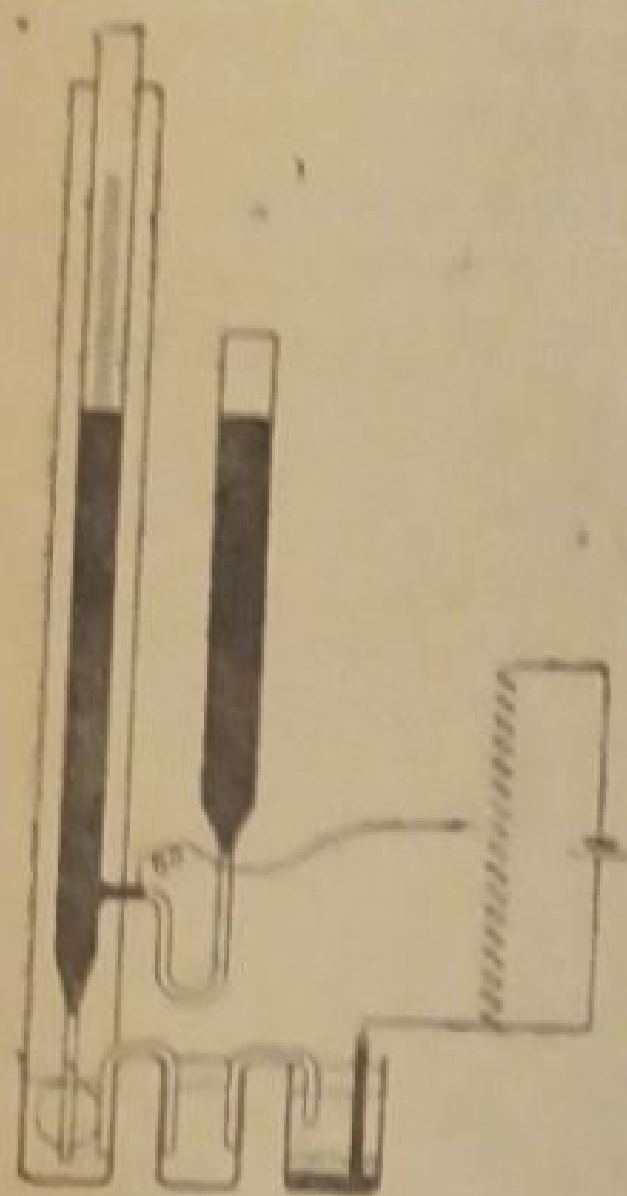


Рис. 2

осуществлялась с помощью двух магазинов сопротивления, соединенных с двухвольтовым аккумулятором, напряжение которого контролировалось обычным путем (нормальным элементом). Положение ртутного мениска в капилляре фиксировалось по нити микроскопа. Отсчет высоты ртутного столба производился с точностью до 0,05 мм, что достигалось применением микроскопа с малым увеличением. Все измерения проведены при 18° по отношению к насыщенному каломельному электроду (с поверхностью ртути в последнем около 15 см²). Употребляемая ртуть очищалась фильтрованием, неоднократной промывкой в приборе Оствальда 5% раствором Hg₂(NO₃)₂, подкисленным HNO₃, и, наконец, перегонкой под вакуумом. Химически чистый препарат КJ сушился при 110–120° для удаления следов иода и влаги и охлаждался в эксикаторе. Растворы, приготовленные на бидестилляте, не обнаруживали заметного окрашивания при при-

бавлении к ним (для контроля) серной кислоты (средних концентраций). Стеклоянные части прибора промывались перед употреблением сначала дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором. Полученные данные собраны в табл. 1.

Значения потенциала максимума определялись графическим путем по методу Пашена (метод средней линии). Найденные таким путем ϵ сведены в табл. 2 и представлены на рис. 3 в зависимости от c .

Для проверки уравнения (9) на оси абсцисс рис. 4 отложены значения $\lg \frac{c}{i}$ или $\lg \frac{cf}{i}$, где f — средний коэффициент активности¹¹, а на оси ординат ϵ . Кроме того здесь же помещены три точки для КJ, взятые из работ Гуи¹². Как видно из рис. 4, уравнение (9) более или менее удовлетворительно охватывает опытные данные, однако угловой коэффициент полученной прямой составляет около 0,1 вместо требуемых 0,058.

Кроме того уравнение (9) было опробовано на данных Эрдей-Груца и Сцарвас¹³ для капельного ртутного электрода, потенциал которого они считают равным потенциалу максимума электрокапиллярной кривой в соответствующем растворе. Результаты приведены на рис. 5, причем точки для концентраций $c \leq 0,01$ отброшены. Как следует из рис. 5, угловой коэффициент для NaJ равен также 0,1, в то время как для NaBr он близок к требуемой величине (0,063 вместо 0,058).

Необходимо отметить, что, согласно данным Эрдей-Груц и Сцарвас для капельного ртутного электрода, расхождение между факти-

Таблица 1

 $t^\circ=18^\circ$; Hg/KJ | насыщ. KCl, Hg₂Cl₂/Hg

Воль- ты	Концентрация								
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	0,7	1,0	1,5	3,0
1,40	293,65	287,60	286,20	283,10	281,40	280,30	279,65	278,90	277,30
1,30	305,70	301,45	300,35	297,25	295,65	295,05	294,45	293,70	292,20
1,20	317,40	313,60	312,05	309,55	308,45	308,20	307,65	306,95	304,95
1,10	327,40	324,40	326,20	321,30	320,00	319,80	318,90	318,40	315,50
1,00	336,10	333,85	332,85	331,10	329,90	329,40	328,75	327,60	324,35
0,90	343,80	342,05	341,15	339,20	337,20	336,40	335,05	333,25	329,00
0,88	—	—	—	—	—	—	—	—	329,40
0,86	346,45	345,05	343,85	342,15	339,30	338,40	336,55	334,75	329,75
0,84	347,55	346,00	345,10	343,15	339,90	339,00	337,10	334,85	329,75
0,82	348,75	347,05	345,90	344,00	340,45	339,60	337,50	335,00	329,75
0,80	349,95	348,05	346,95	344,75	341,05	339,90	337,50	334,90	329,10
0,78	351,05	349,20	347,85	345,25	341,25	339,90	337,50	334,60	—
0,76	351,75	350,15	348,45	345,85	341,25	339,90	337,35	334,30	—
0,74	352,70	350,80	349,10	345,95	341,25	339,80	337,00	333,70	—
0,72	353,65	351,25	349,15	345,95	340,85	339,00	336,25	332,20	—
0,70	353,95	351,75	349,15	345,85	340,30	338,50	335,40	331,90	—
0,68	354,70	351,85	349,15	345,65	339,50	337,60	334,45	—	—
0,66	355,10	351,85	349,05	344,85	338,30	—	333,20	—	—
0,64	355,25	351,60	348,45	344,20	—	—	—	—	—
0,62	355,50	351,25	347,80	—	—	—	—	—	—
0,60	355,50	350,55	346,90	—	—	—	—	—	—
0,58	355,50	349,85	345,55	—	—	—	—	—	—
0,56	355,35	348,55	—	—	—	—	—	—	—
0,54	354,85	—	—	—	—	—	—	—	—
0,52	353,95	—	—	—	—	—	—	—	—
0,50	353,05	—	—	—	—	—	—	—	—

Высота в миллиметрах ртутного столба

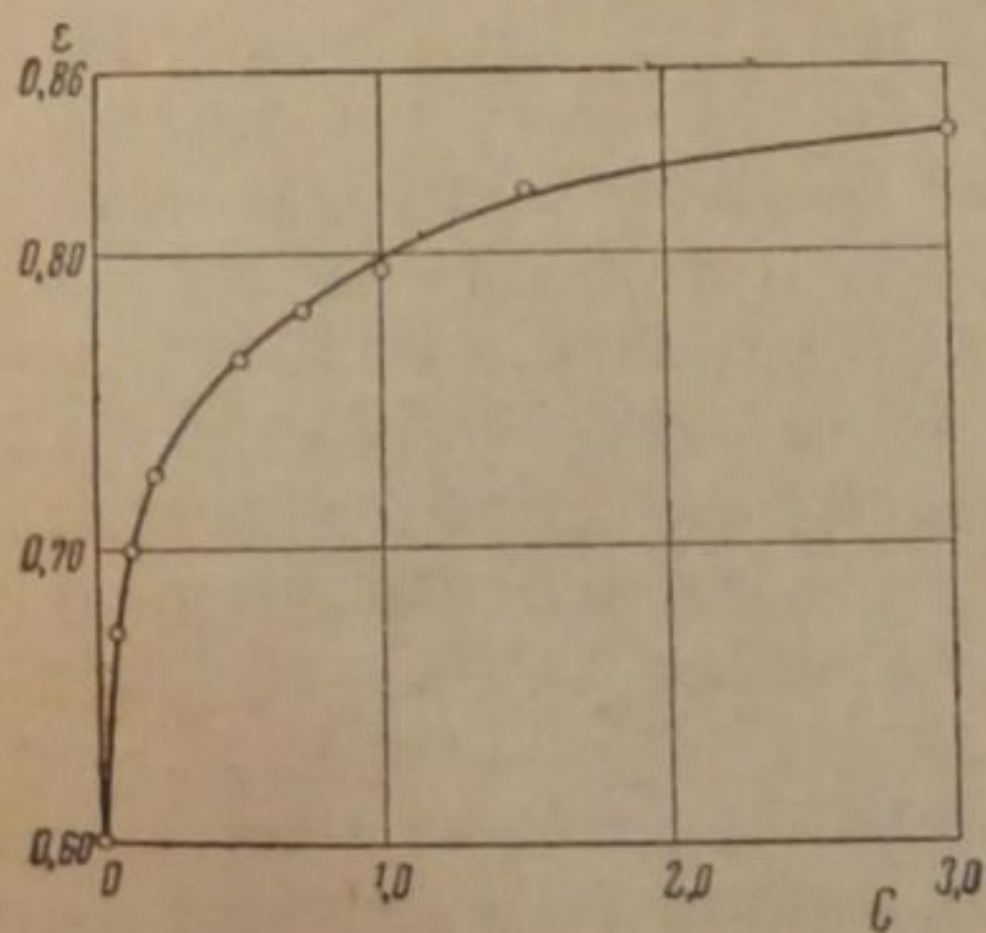


Рис. 3

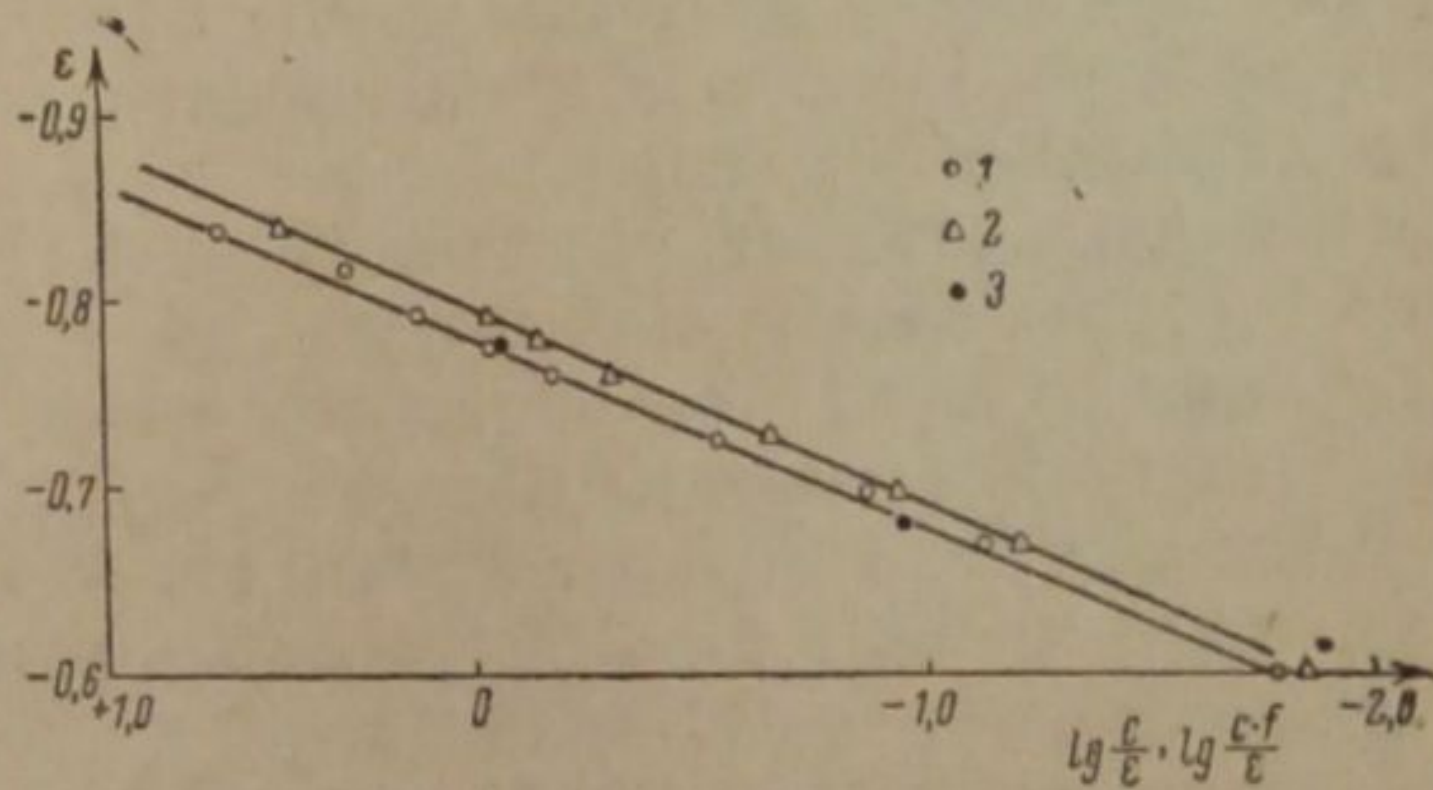
Рис. 4. 1 — точки для $\varepsilon \sim \lg \frac{c}{c}$; 2 — точки для $\varepsilon \sim \lg \frac{cf}{c}$; 3 — точки Гуи для $\varepsilon \sim \lg \frac{cf}{c}$

Таблица 2

с концентрация N	0,01	0,05	0,10	0,20	0,5	0,7	1,0	1,50	3,0
ε потенц. макс. (вольт)	-0,60	-0,67	-0,70	-0,73	-0,76	-0,78	-0,80	-0,82	-0,84

ческим угловым коэффициентом и $\frac{RT}{nF}$ становится обычно тем большим, чем резче выражена капиллярная активность аниона (т. е. $S^2 > J^- > Br^- > Cl^-$ и т. п.). В известной мере это, конечно, может быть отнесено за счет уменьшающейся роли адсорбции катионов. Однако абсолютные значения коэффициентов ею быть оправданы не могут. Такое превышение фактического углового коэффициента над требуемой уравнением (9) величиной вряд ли может быть отнесено за счет тех упрощений, которые были приняты в исходных посылках его вывода. Более того, эти упрощения были сознательно выбраны таким образом, чтобы получить наибольший возможный угловой коэффициент.

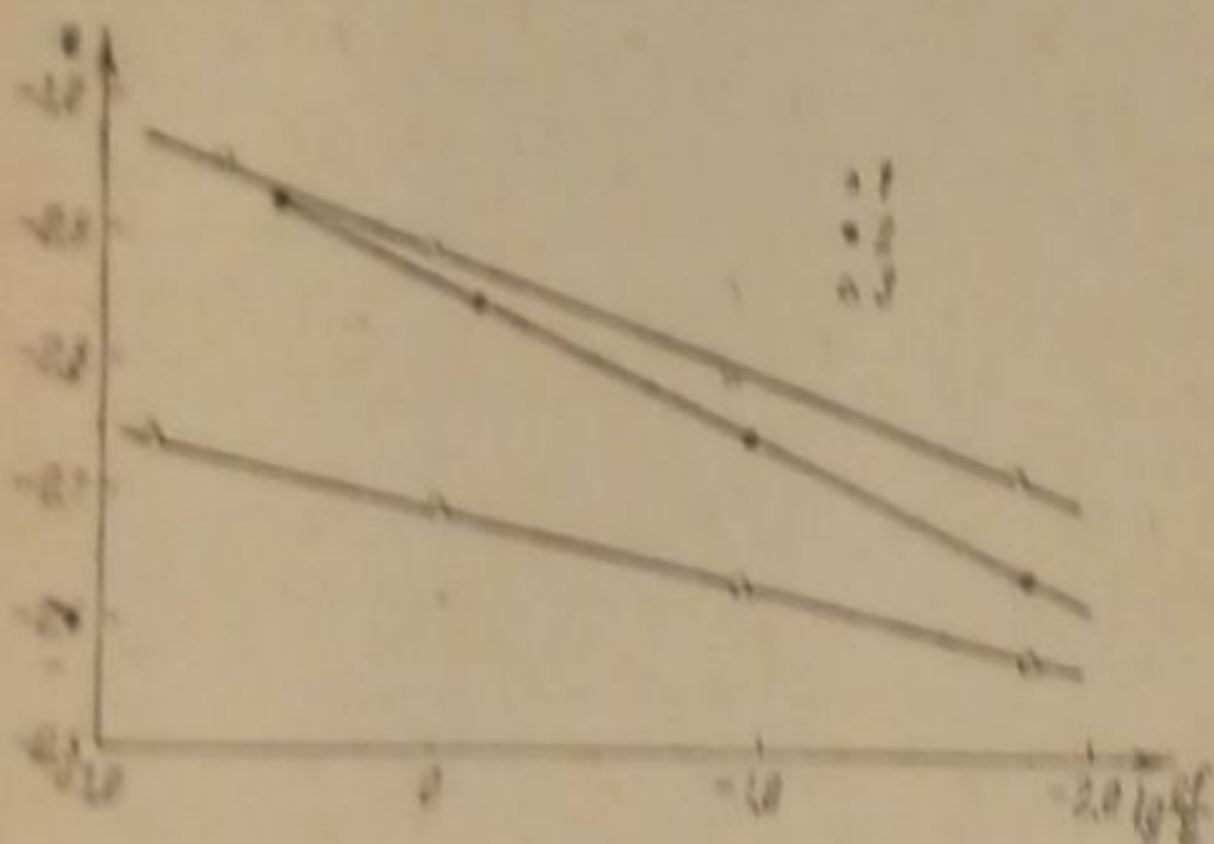


Рис. 5. Данные из работы Эрдей-Грун и Спарваса. 1 — для NaJ; 2 — для NaCl; 3 — для NaBr

Наиболее вероятной причиной расхождения коэффициентов является, повидимому, то обстоятельство, что во всех наших рассуждениях, так же как и в теории Штерна, пренебрегается силами взаимодействия между адсорбированными ионами параллельно поверхности раздела. Изотерма адсорбции для незаряженных частиц с учетом этого эффекта (сил ван-дер-ваальсовского притяжения) была выведена и экспериментально проверена в цитированной работе акад. А. Н. Фрумкина¹. Работ же, посвященных аналогичным

расчетам для ионной адсорбции, в литературе не имеется¹). В частной переписке А. Н. Фрумкин было предложено следующее объяснение повышенного значения углового коэффициента (объяснение это разделяют и авторы настоящей статьи).

Более быстрый рост потенциала с концентрацией, чем это вытекает при учете электрического отталкивания введением члена $F\epsilon$, указывает на то, что в действительности действие поля на адсорбцию сказывается меньше. Такого результата можно ожидать, если принять во внимание, что измеряемый скачок потенциала ϵ является средним значением потенциала по всей поверхности. Работа же адсорбции зависит от потенциала в той точке, в которой находится ион. Вследствие взаимного отталкивания другие ионы того же знака, находящиеся в той же плоскости, будут дальше от выбранного иона, чем это было бы при беспорядочном распределении, и эффект их отталкивания будет меньше.

Если пользоваться картиной двойного слоя, данной на рис. 1, т. е. все катионы находятся во втором слое, а анионы в первом, то положение можно точнее формулировать следующим образом:

1. Ионы в каждом слое расположены совершенно беспорядочно. Снижение работы адсорбции равно $F\epsilon$.

¹) Положение на первый взгляд осложняется следующим обстоятельством. Учет сил взаимного притяжения (ван-дер-ваальсовских) между адсорбированными незаряженными частицами приводит к линейному уменьшению Φ с ростом Γ . В нашем случае преимущественной адсорбции ионов одного знака можно было бы по аналогии ожидать роста Φ_- с Γ_- (силы отталкивания), т. е. в первом приближении $\Phi_- = \Phi_-^0 + q\Gamma_-$, где $q > 0$. Так как мы приняли, что $\Gamma_- \sim \epsilon$, то угловой коэффициент должен был бы уменьшиться:

$$\epsilon \sim - \frac{RT}{F + qk_1} \ln c.$$

2. Противоположный крайний случай. Каждая пара из аниона и катиона образует диполь. Эти диполи располагаются так, чтобы расстояния между ними были возможно большими, например, образуют правильную гексагональную сетку. В этом случае, как легко показать, снижение работы адсорбции будет уже не $F\varepsilon$, а $\alpha F\varepsilon \frac{d}{l}$, где α — коэффициент порядка единицы, зависящий от способа расположения диполей, d — расстояние между центрами катиона и аниона в одной паре, а l — расстояние между парами ионов вдоль плоскости. Так как $d \ll l$, то снижение работы может быть гораздо меньшим, чем это учитывается в теории Штерна, что и объясняет полученные результаты.

Количественные расчеты, показывающие, в какой мере картина двойного слоя должна приближаться к (1) или (2), сделать трудно; во всяком случае она должна лежать где-то между ними.

Таким образом говорить о количественной проверке теории Штерна до того момента, пока не будет дана изотерма адсорбции ионов с учетом сил их взаимодействия в адсорбционном слое, по-видимому, несколько преждевременно.

В заключение авторы приносят сердечную благодарность акад. А. Н. Фрумкину за весьма ценные советы и замечания по данной работе.

Свердловск
Государственный университет
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
22 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Philpot, *Phil. Mag.*, **13**, 775, 1932.
2. A. Frumkin, *Ergebnisse d. exakten Naturwiss.*, **7**, 247, 1928.
3. Акад. А. Н. Фрумкин, *Труды Ин-та им. Карпова*, **4**, 64, 1925.
4. A. Frumkin und A. Gorodetzkaia, *Z. physik. Chem.* **136**, 451, 1928.
5. А. Фрумкин, *Успехи химии*, **4**, 988, 1935; там же указаны и другие наиболее существенные недостатки теории Штерна.
6. A. Frumkin, *Z. physik. Chem.*, **164**, 121, 1933.
7. O. Stern, *Z. El. Chem.*, **30**, 513, 1924.
8. E. Hückel, *Adsorption und Kapillarkondensation*, 219, 1928.
9. Bickermann, *Z. physik. Chem.* **171**, 209, 1934.
10. Левина и Заринский, *Журн. физич. химии*, **10**, 586, 1937.
11. Landolt, II дополнит. том, ч. 2, 1121.
12. Gouy, *Ann. d. Physique* (9), **6**, 25, 1916.
13. Erdey-Gruz und P. Szarvas, *Z. physik. Chem.*, **177**, 277, 1936.

АКТИВАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС И ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ

В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев и П. С. Филиппович

Настоящее исследование является развитием наших работ по активирующему действию ядов на электродиффузию и электрокатализ¹.

Электрогидрирование двойной связи в коричной кислоте¹) оказалось довольно удобным объектом, позволившим проследить зависимость активирующего действия яда от его концентрации в растворе и на поверхности электрода, определить влияние яда на энергию активации электрокатализа и пр. Эти данные с привлечением теории активных ансамблей Н. И. Кобозева⁹ позволили внести значительную ясность в два основных вопроса электрокатализа: 1) как связан активационный процесс с электрохимическими свойствами металла (величиной водородного перенапряжения) и 2) что представляют собою активные центры при электрокатализе.

Попутно были получены данные, существенные для общей теории перенапряжения, говорящие против односторонней электростатической трактовки электродных процессов в духе концепций Эрдей-Груца и Фольмера² и др.

Методика опытов и расчеты опубликованы ранее¹.

Вследствие слабой растворимости коричной кислоты в кислотах опыты проводились преимущественно с 2% щелочным раствором коричнокислого натрия, и только отдельные опыты были поставлены с 2% алкогольным раствором коричной кислоты в растворе серной кислоты.

Рабочая емкость электролитической ячейки составляла 130 см³; площадь электрода равнялась 8 см² (считая обе стороны). Температура (20°), плотность тока (0,04 А/см²) и перемешивание электролита поддерживались постоянными.

Результаты измерений

Влияние сулемы. Влияние сулемы на гидрирование было изучено как в кислом, так и в щелочном растворе на платиновом катоде. Результаты приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1.

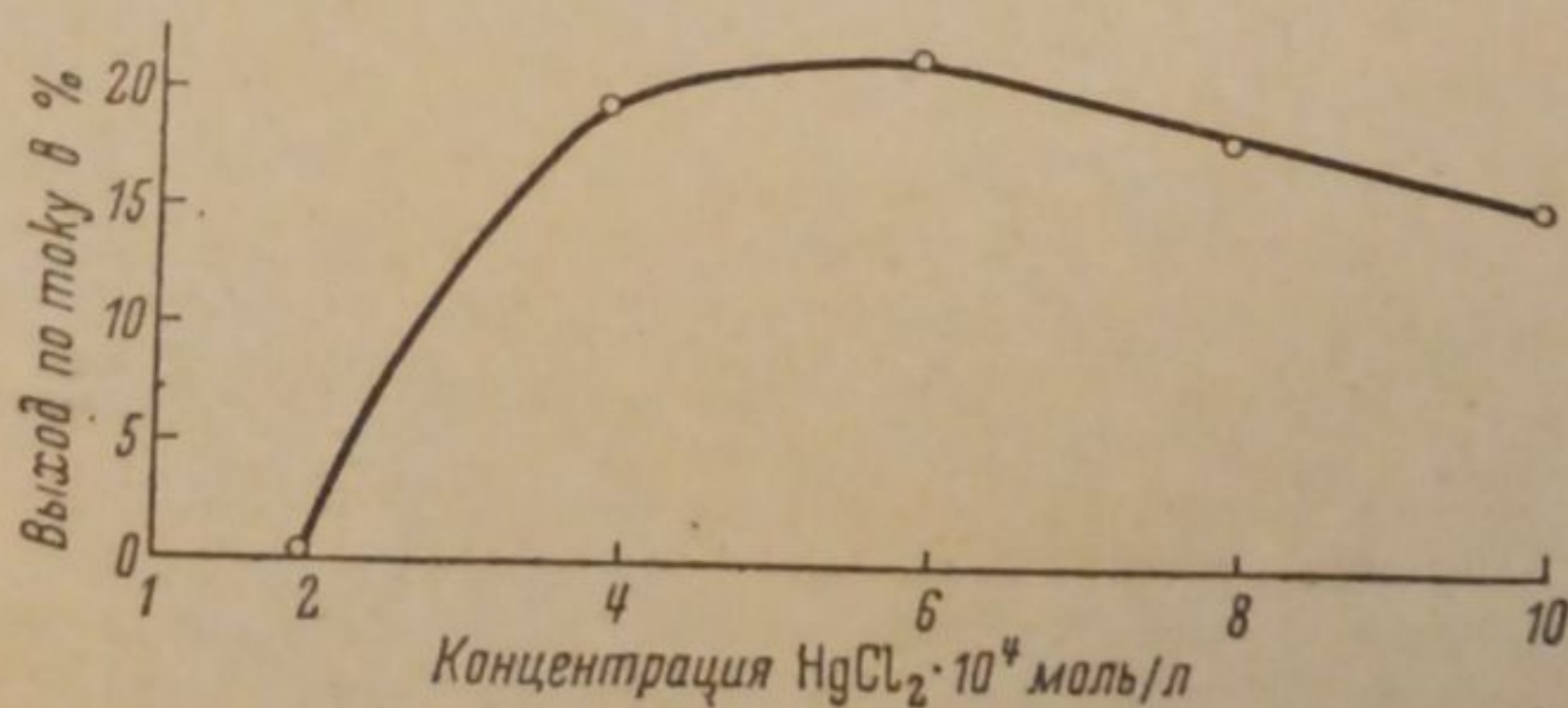


Рис. 1

¹) В работе Н. И. Кобозева и Клячко-Гурвич (Acta Physiocochemica, 10, 1, 1939 и в Журнале физич. химии, 13, 27, 1939) всюду ошибочно приведена формула $C_6H_5CH=CHCOOH$ вместо $C_6H_5CH=CHCOONa$.

Из приведенных данных видно, что на чистом платиновом электроде восстановление не идет. Активирующее действие сулемы в щелочном растворе начинается при концентрации $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, причем выход по току от 0 в отсутствие сулемы поднимается до 12%; при концентрации сулемы $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л выход достигает максимума (27%) и затем при повышении концентрации до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л начинает снижаться. В кислом растворе активирующее действие начинается при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при концентрации $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л достигает максимума и затем падает (рис. 1).

Таблица 1

Алкогольный раствор коричной кислоты
в серной кислоте
Концентрация коричной кислоты 2%, Pt—катод

Число измерений	Концентрация ggCl_2 моль/л $\cdot 10^4$	Общая активность (% восстановления)	n из общей активности
10	0	0	—
10	1	0	—
10	2	0	—
10	4	19,6	1,4
10	6	21,8	—
10	8	19	3,0
10	10	16	1,9
В среднем			2,1

Таблица 2

2% щелочный раствор коричне-
кислого натрия, Pt—катод

Число измерений	Концентрация HgCl_2 моль/л $\cdot 10^6$	Выход по току, в %
5	0	0
5	0,5	12
7	1	20,8
7	5	26,5
7	10	27,2
5	50	26
5	100	24

Действие мышьяка. Мышьяк прибавлялся к исследуемому раствору в виде K_3AsO_4 . Действие мышьяка было испытано на катодах из платины, меди, серебра, железа, свинца и олова в 2% щелочном растворе коричнекислого натрия. Оказалось, что присутствие мышьяка в растворе активирует гидрирование, протекающее на железном катоде, и подавляюще действует на гидрирование, протекающее на оловянном и свинцовом катодах. На катодах из меди, серебра и платины гидрирование не идет как в присутствии, так и в отсутствие мышьяка.

Результаты опытов представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 2 и 3.

Таблица 3

Fe — катод

Число измерений	Концентрация As_2O_3 моль/л $\cdot 10^4$	Общая активность (выход по току в %)	Удельная активность $\cdot 10^{-4}$ ¹⁾	n	
				из общей активности	из удельной активности
7	0	0	0	—	—
5	0,67	3,0	4,5	5,2	—
5	1,0	15,0	15,0	2,54	—
9	2,0	24,3	12,1	—	1,7
9	2,7	21,1	8,0	3,0	1,9
7	4,0	18,0	4,5	1,0	—
5	5,4	14,2	2,6	0,74	1,6
5	6,7	10,4	1,55	0,84	1,7
В среднем				2,2	1,72

¹⁾ Под удельной активностью понимается процент выхода по току (общая активность), отнесенный к концентрации яда.

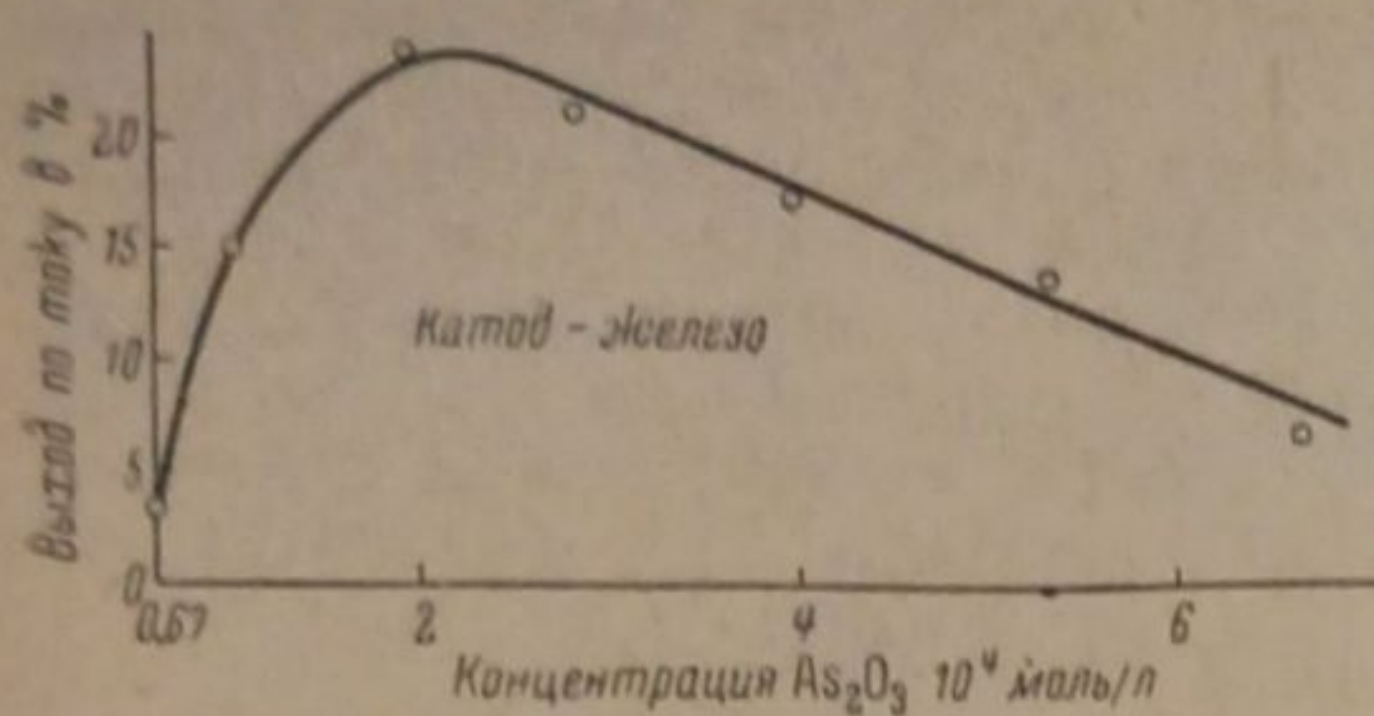


Рис. 2

Таблица 4

Концентрация яда As_2O_3 моль/л $\cdot 10^{-4}$	Выход по току, в %	
	свинец	олово
0	77	87
0,67	64	78
2,02	49	70
4,04	39,5	65
6,74	23	60
20,7	18,5	—

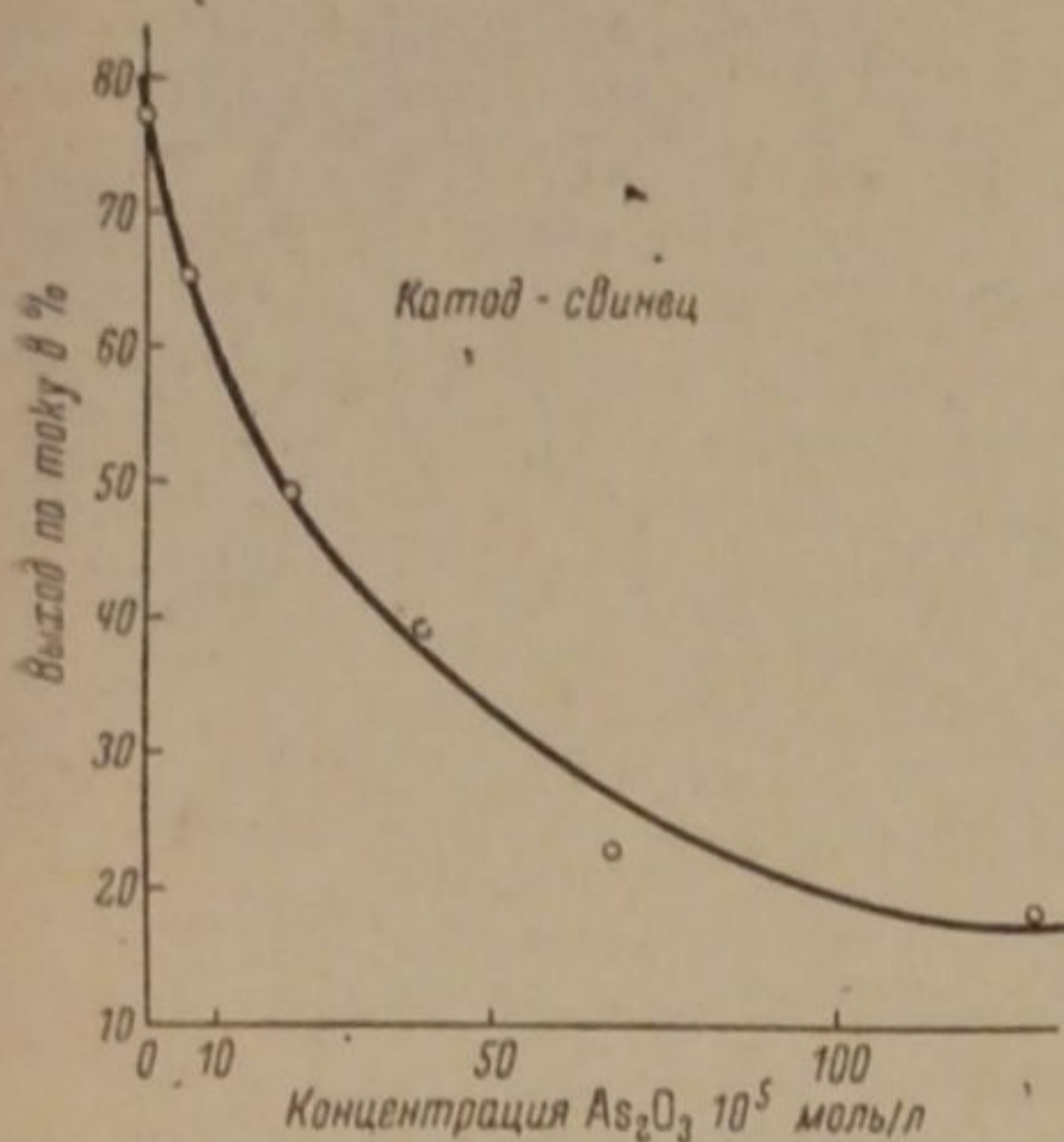


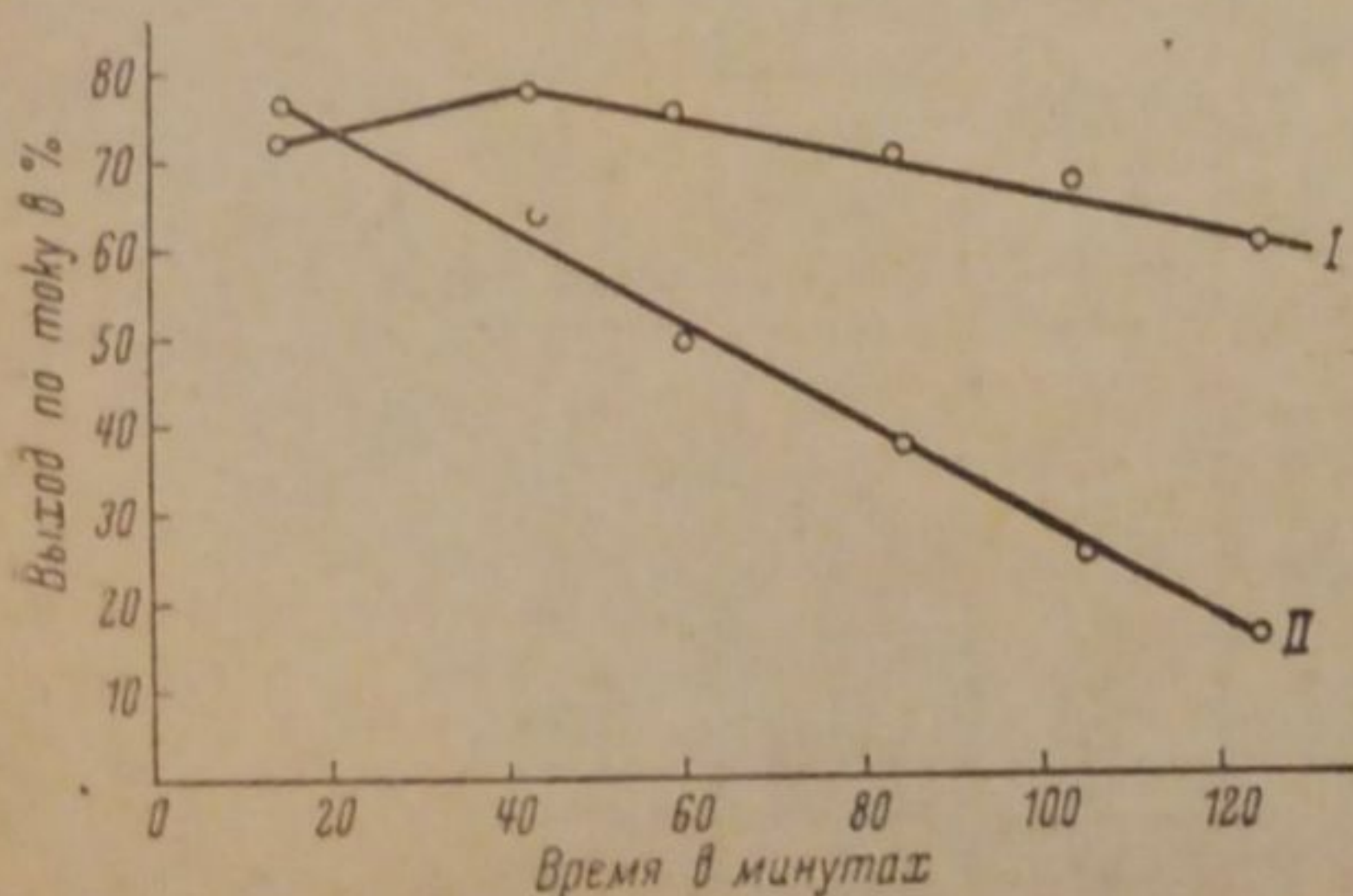
Рис. 3

На рис. 4 сопоставлены кривые зависимости процента выхода по току от продолжительности электролиза на чистом и отравленном свинцовом катоде в растворе коричневокислого натрия.

Из приведенных данных видно, что активирующее действие мышьяка на железный катод весьма значительно: выход по току с 0 в отсутствие мышьяка поднимается до 24% при концентрации $As_2O_3 = 2,01 \cdot 10^{-4}$ моль/л, проходит через максимум и снижается при дальнейшем увеличении концентрации As_2O_3 (рис. 2).

На оловянном и свинцовом катодах прибавление мышьяка к раствору монотонно уменьшает процент восстановления.

Как показывают кривые рис. 4, уменьшение выхода по току не может быть объяснено естественным уменьшением концентрации коричневокислого натрия вследствие гидрирования: так, выход по току через 2 часа после начала электролиза на неотравленном катоде упал с 72 до 60%, а на отравленном катоде за то же время с 75 до 15%.

Рис. 4. I — катод — чистый Pb; II — катод отравлен As_2O_3

Такое же резкое снижение выхода по току оказывает прибавление мышьяка в случае ртутного катода: в отсутствие соли мышьяка в растворе восстановление идет с выходом 99%.

Прибавление же As_2O_3 при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л понижает выход до 29%.

Действие тонких электролитических слоев металлов. Влияние посторонних металлов на восстановление может быть изучено двумя путями: или к испытуемому раствору можно прибавлять раствор соли данного металла³ и исследовать изменение выхода по току через определенный промежуток времени после прибавления соли, или посторонний металл может быть предварительно высажен током из раствора его соли на испытуемом катоде. Вторым способом имеет то преимущество, что дает возможность учесть количество металла, высаженное на данном электроде.

Этим методом нами и было изучено влияние ртути, высаженной на гладком платиновом и платинированном катоде, и влияние свинца, высаженного на железном катоде.

Высаживание ртути производилось из 0,1N раствора азотнокислой закиси ртути, высаживание свинца из 1N раствора плумбита. Для избежания каких-либо окислительно-восстановительных процессов у электродов высаживание производилось в атмосфере водорода. Сила тока и время поляризации катода в растворе соли испытуемого металла зависели от того, какое количество металла желательно было посадить на катоде (выделение металла на катоде принималось как единственно возможный электрохимический процесс).

Таблица 5
Катод — гладкая платина

Число измерений	Количество атомарных слоев Hg на поверхности	Общая активность (выход по току, в %)	Удельная активность	n из удельной активности
5	0	0	0	—
6	1,5	11,2	7,6	1,5
7	3,0	25,1	8,4	—
5	4,5	30	6,7	3,8
6	6,0	31	5,0	2,6
5	12	29,3	2,4	1,8
В среднем . .				2,4

Плотность тока составляла $0,012 \text{ mA/cm}^2$. Количество металла выражалось в числе атомарных слоев, способных покрыть видимую поверхность катода.

Результаты измерений приведены в табл. 5, 6, 7 и на рис. 5.

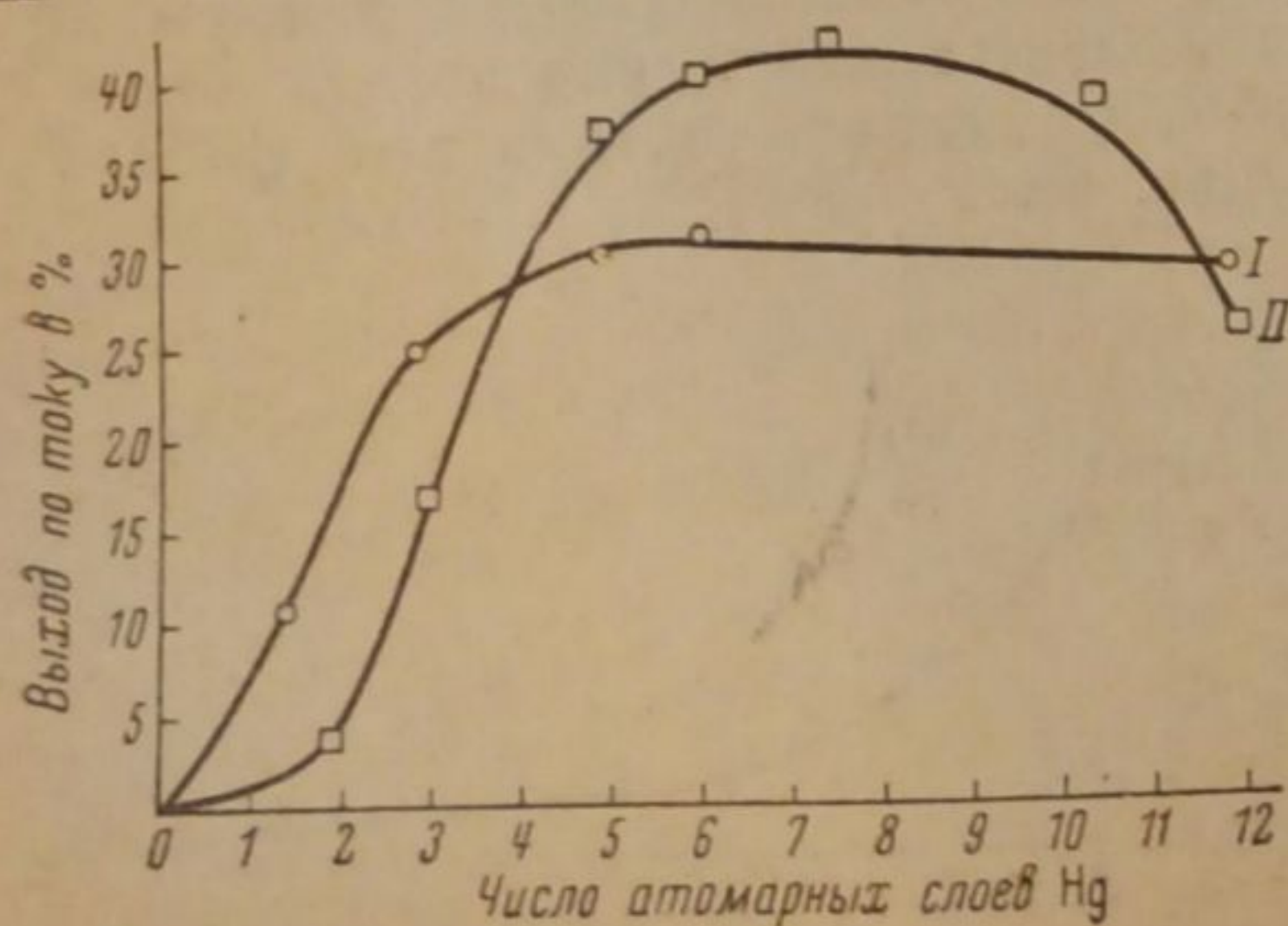


Рис. 5. I — гладкая платина; II — платинированная платина

Из приведенных данных видно, что: 1) на чистых катодах из гладкой и платинированной платины восстановление не идет; 2) достаточно уже небольших количеств ртути, способных покрыть поверхность гладкой платины слоем, толщиной порядка 1,5 атомарных слоев в расчете на геометрическую поверхность электрода, чтобы поднять восстановление с 0 до 11%. Максимум активирующего действия наблюдается

ся при толщине слоя 4—6 атомарных слоев; при дальнейшем увеличении толщины слоя выход падает.

После прокаливания такого электрода выход падает до нуля. Активирующее действие ртути в случае платинированного катода наблюдается при наличии на поверхности катода двуатомарного слоя ртути. Максимальное активирующее действие наблюдается при 6,5—7 атомарных слоях; дальнейшее высаживание ртути вызывает снижение выхода.

Весьма замечательно, что для гладкого и платинированного платинового катода начало и максимум активирующего действия вызываются количеством ртути одного порядка, несмотря на то, что величина истинной поверхности этих двух электродов отличается в несколько сот или даже тысяч раз.

Таблица 6
Катод — платинированная платина

Число измерений	Количество атомарных слоев Hg на поверхности	Общая активность (выход по току, в %)	Удельная активность	n	
				из общей активности	из удельной активности
4	0	0	0	—	—
5	1,0	0	0	—	—
7	2,0	4	2	4,0	(6,0)
8	3,0	17	5,6	3,0	(6,7)
5	4,5	37,5	8,33	1,1	—
5	6,0	40	6,7	2,1	1,8
7	7,5	42	5,6	—	3,6
5	9,0	34,6	3,8	—	—
5	10,5	33	3,1	3,4	3,1
5	12	26,1	2,2	3,4	2,8
В среднем . .				2,8	2,4

На чистом железе, как это видно из табл. 6, восстановление не идет. Чтобы поднять процент восстановления с 0 до 15%, достаточно высадить количество свинца, способное покрыть половину поверхности железного катода атомарным слоем. Процент восстановления увеличивается с увеличением количества высаженного свинца, причем не наблюдается максимума ни для общей, ни для удельной активности (табл. 7 и рис. 6).

Таблица 7
Катод — железо

Число измерений	Число атомарных слоев Pb на поверхности	Выход по току, в %	Удельная активность
9	0	0	—
7	0,5	15,5	31
5	1,0	21,2	27,2
5	1,5	30,5	20
7	2,25	36,4	16
5	3,0	40,4	13,5
5	6,0	44	7,3
5	15	53,4	3,6
5	Видимая поверхность свинца	60,14	—

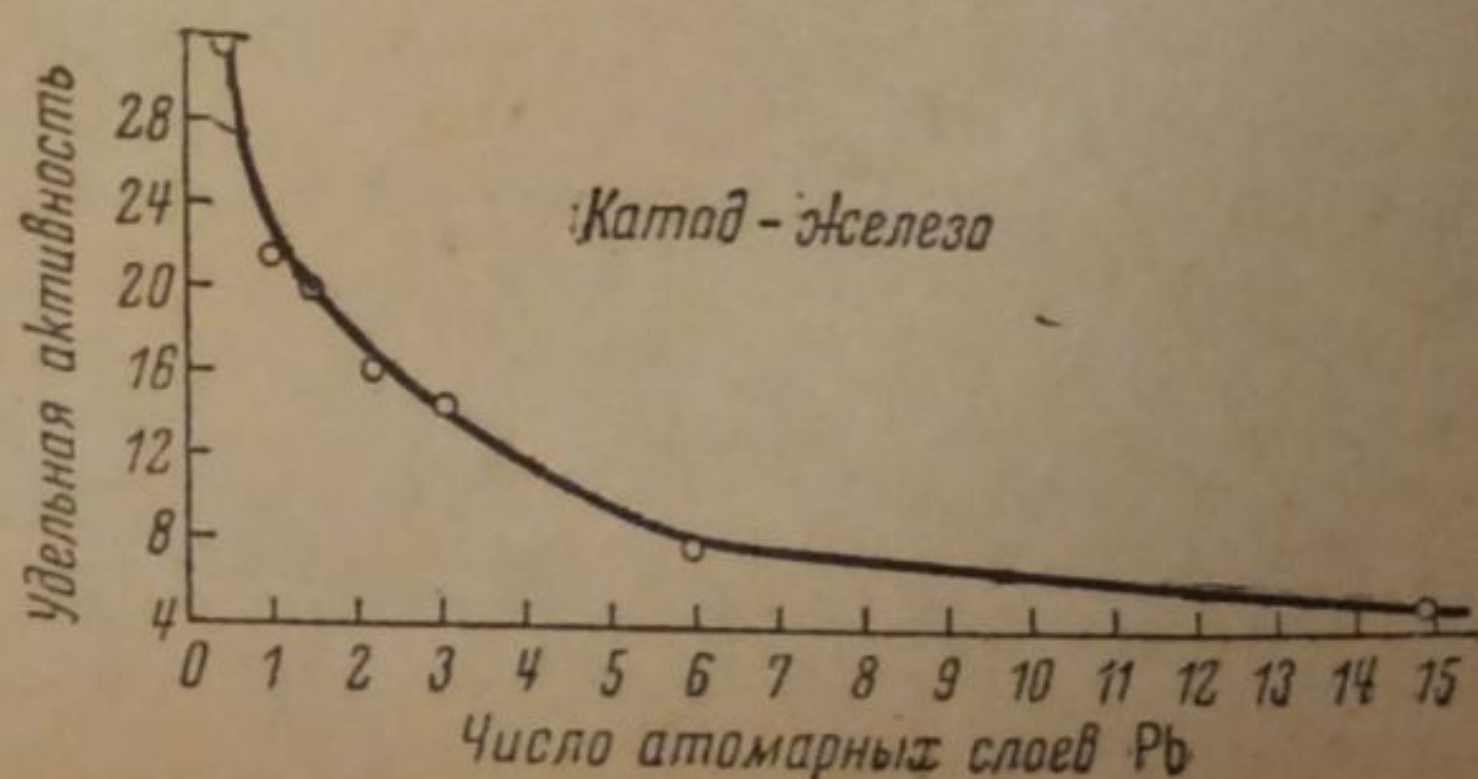


Рис. 6

Обсуждение результатов

В результате проведенного исследования установлены следующие факты:

1. Каталитические яды (сулема, мышьяк), оказывающие отравляющее действие на каталитическое гидрирование этиленовой связи при действии молекулярного водорода (т. е. при естественном катализе), оказывают активизирующее действие при электролитическом гидрировании коричной кислоты на катодах из железа и платины (т. е. при принудительном катализе).

2. Характер действия яда зависит от величины перенапряжения того металла, на котором идет гидрирование.

Каталитический яд тормозит гидрирование, протекающее на катодах с большой величиной водородного перенапряжения (Sn, Pb, Hg) и активизирует гидрирование на катодах с малой величиной водородного перенапряжения (Pt, Fe).

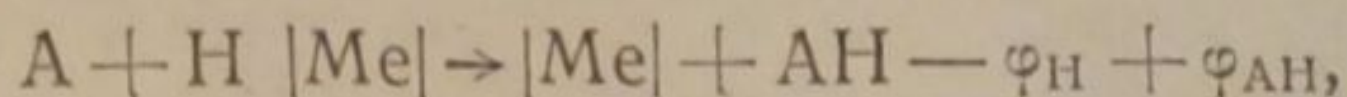
3. Активизирующее действие ядов имеет максимум по концентрации.

4. Гладкая и платинированная платина при электролитическом покрытии тонкими слоями ртути ведет себя почти одинаково, несмотря на большую разницу в истинной поверхности.

Разберем последовательно указанные факты.

Теоретическое объяснение основного факта, что каталитические яды оказывают противоположное действие на скорость обычного катализа и электрокатализа дано было нами ранее¹.

Простейшая реакция электрогидрирования, т. е. процесс перехода адсорбированного металлом Н-атома к ненасыщенной молекуле А изобразится следующим образом:



где φ_H — энергия связи Н-атома с металлом и φ_{AH} — энергия связи Н-атома с гидрируемой молекулой. Активационный барьер (энергия активации) такого процесса можно выразить следующей функцией

$$q_r = p \varphi_H - q \varphi_{AH}, \quad (1)$$

где p и q — некоторые коэффициенты (как правило, меньшие единицы), характеризующие вид потенциальных кривых молекул: $Me - H$ и AH ¹).

Из этого уравнения видно, что энергия активации электрокаталитического гидрирования ненасыщенной молекулы должна расти с увеличением энергии связи Н-атома с металлом катода

$$\frac{\partial q_r}{\partial \varphi_H} = p > 0. \quad (2)$$

При реальном гидрировании мы всегда имеем дело с насыщением не свободной, а замкнутой связи.

В соответствии с этим величина φ_H будет выражать не работу изотермического разрыва элементарной связи AH , а энергию более сложного процесса. Однако, как это было показано в нашей работе¹, самый тип функциональной зависимости q_r от φ_H остается прежним

$$q_r = p \varphi_H - q \varphi'_{AH}; \quad (3)$$

φ'_{AH} выражает в этом случае уже более сложный энергетический эквивалент, чем просто энергию связи. Поскольку мы не меняем характера гидрируемой молекулы (от свойств которой зависит величина φ'_{AH}), вид члена $q \varphi'_{AH}$ нас может не интересовать.

¹) В следующей работе мы рассмотрим вид этих коэффициентов.

Таким образом уравнение (1) остается в силе, и энергия активации, «принудительного» электрокаталитического гидрирования должна падать, и, следовательно, скорость реакции v_2 возрастать с уменьшением энергии связи водорода с металлом, т. е.

$$v_r = \left(v_0 e^{\frac{q\varphi_{\text{АН}}}{RT}} \right) e^{\frac{-P\varphi_{\text{Н}}}{RT}} = v_0' e^{\frac{-P\varphi_{\text{Н}}}{RT}} \quad (4)$$

Таким образом уменьшение энергии связи Н-атома с металлом должно резко увеличивать скорость электрогидрирования, а наиболее энергично оно должно идти при действии вполне свободных атомов водорода.

Очень вероятно, что на металлах с большим водородным перенапряжением (Hg, Pb, Sn) гидрирование в значительной мере идет за счет таких свободных атомов, как это наблюдали Кобозев и Некрасов⁴ при восстановлении суспензии WO_3 .

Отметим, что по квантово-механической теории разрядки Гернея⁵, предполагающей переход электрона путем «тоннель-эффекта» к H_3O^+ -иону, подобное образование Н-атомов у электродов действительно может наблюдаться в весьма значительном количестве.

Согласно теории Кобозева и Некрасова водородное перенапряжение растет с уменьшением энергии связи Н-атома $\varphi_{\text{Н}}$ по уравнению вида

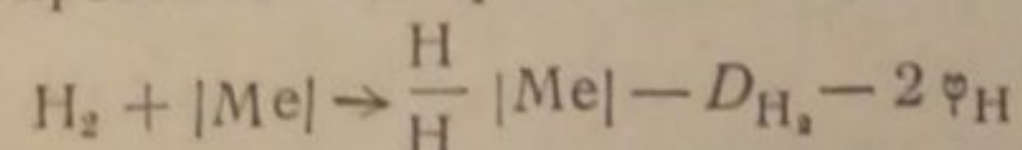
$$\Delta E = \Delta E_0 - \varphi_{\text{Н}} + nRT \ln C_{\text{Н}}. \quad (7)$$

Таким образом металлы с малым водородным перенапряжением (Pt, Ni, Fe) обладают большой энергией связи $\varphi_{\text{Н}}$, а металлы с большим водородным перенапряжением, как Sn, Pb, Hg, наоборот, малой энергией связи $\varphi_{\text{Н}}$.

Экспериментальные данные по энергии связи металлических гидридов очень скудны, но и имеющийся материал достаточен для общего подтверждения этой закономерности.

Так, согласно данным Кобозева и Анохина⁶ по электронной десорбции водорода с платины, средняя величина энергии связи Pt—H составляет около 50 кал. Для энергии связи Н-атома в гидриде ртути (HgH) Кондратьев⁷ дает значение 8,5 кал, что очень близко

¹⁾ Что касается «естественного» катализа, то здесь реакционной стадии предшествует стадия активированной адсорбции молекулярного водорода:



(D_{H_2} — энергия диссоциации водорода).

Энергия активации этого адсорбционного звена, которое отсутствует при электрокаталитическом «принудительном» гидрировании, так как Н-атомы принудительно высаживаются на электрод током, выразится следующей функцией:

$$E_a = q \frac{D_{\text{H}_2}}{2} - P\varphi_{\text{Н}}, \quad (5)$$

и скорость активированной адсорбции выразится

$$v_a = v_a^0 e^{-\frac{q \frac{D_{\text{H}_2}}{2} - P\varphi_{\text{Н}}}{RT}}. \quad (6)$$

Как видно, v_a , наоборот, должна расти (до известного предела) с увеличением $\varphi_{\text{Н}}$. Так как скорость нормальных каталитических процессов гидрирования обычно лимитируется скоростью активированной адсорбции молекул водорода (с их диссоциацией на атомы), то аналогичной функцией будет выражена и зависимость скорости естественного гидрирования от $\varphi_{\text{Н}}$, т. е. скорость нормального каталитического гидрирования должна возрастать с увеличением адсорбционного сродства металла к водороду.

к значению, найденному Кобозевым и Некрасовым⁴ из величины катодного перенапряжения (около 10 кал). Таким образом на двух крайних концах ряда перенапряжения Pt—Hg энергия связи φ_H составляет $\sim 50-10$ кал.

Отсюда, согласно уравнению (4) скорости электрокаталитического гидрирования на Pt, (Fe, Ni) и на Hg, (Pb, Sn) должны относиться как

$$\frac{v_{Pt}}{v_{Hg}} = e^{\frac{-40\,000 p}{RT}},$$

что для обычной температуры дает $10^{-30} p$.

Если положить p даже равным 0,1, то электрокаталитическая активность платины должна быть в 1000 раз меньше, чем ртути.

Поэтому неудивительно, что гидрирование коричной кислоты, идущее на ртути с выходом 99% по току и на свинце с выходом 87—78%, на платине и на железе не идет совсем.

Понятно также, что покрытие поверхности металлов с малым водородным перенапряжением (т. е. с большой величиной φ_H) ядами и в частности металлами с большим перенапряжением (следовательно, с малой величиной φ_H) должно повышать их электрокаталитическую активность благодаря снижению среднего адсорбционного потенциала водорода. Что здесь происходит именно усреднение свойств поверхности между свойствами подстилки и «яда» (например, платины и ртути), а не простая замена атомов платины на атомы ртути, доказывается тем, что платина, покрытая несколькими слоями ртути, все же далеко не достигает активности чистой ртути.

В случае же металлов с большим перенапряжением энергия связи Me—H настолько мала, что адсорбция всякого другого атома, например As, способна только повышать величину φ_H и, следовательно, инактивировать поверхность; иначе говоря, так как энергия связи As—H меньше, чем у платины (железа), но больше, чем у ртути (свинца), то мышьяк естественно должен активировать платину (железо) и отравлять ртуть (свинец).

С этой точки зрения вообще можно сомневаться, чтобы существовали химические способы активации таких катодов, как свинец и ртуть.

Попытаемся оценить величину изменения энергии связи H-атомов с металлом при отравлении электрода.

Выделяющиеся при электролизе атомы водорода тратятся, с одной стороны, на восстановление коричной кислоты, а с другой, вступают во взаимодействие друг с другом и покидают поверхность катода в виде молекулярного водорода. Сила тока пропорциональна скорости этих двух процессов, т. е.

$$i = K_r C_H^x + K_m C_H^m,$$

где K_r и K_m — соответственно константы скорости реакции восстановления и молиаций; x и m — показатели степени соответствующих реакций.

Выход по току γ для восстановленного вещества напишется следующим образом:

$$\gamma = \frac{K_r C_H^x}{i}.$$

Опыт показывает, что при отравлении катода выход по току увеличивается. Согласно нашим представлениям причиной увеличения выхода является увеличение скорости реакции восстановления не за счет увеличения концентрации водородных атомов на поверх-

ности катода (вследствие замедления скорости их рекомбинации), а за счет уменьшения энергии связи (φ_H) Н-атомов с поверхностью электрода. Поэтому для небольших количеств яда можно принять, что концентрация Н-атомов остается одной и той же. Тогда отношение выходов по току для двух концентраций яда выразится следующим образом:

$$\frac{\gamma_I}{\gamma_{II}} = \frac{K_r^I}{K_r^{II}} \quad (8)$$

Выразив K_r при помощи уравнения Аррениуса

$$K_r = K_0 e^{\frac{-q_r}{RT}};$$

получим

$$\frac{\gamma_I}{\gamma_{II}} = e^{\frac{q_r^{II} - q_r^I}{RT}};$$

выразив далее q_r через φ_H по уравнению (3), получим

$$\frac{\gamma_I}{\gamma_{II}} = e^{\frac{p\varphi_H^{II} - p\varphi_H^I}{RT}} = e^{\frac{p\Delta\varphi_H}{RT}} \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что, измерив выход восстановленного вещества по току при двух концентрациях яда, можно найти величину, пропорциональную изменению энергии связи водородного атома при отравлении электрода ($p\Delta\varphi_H$).

В табл. 8 и 9 приведены величины изменения энергии связи Н-атомов для случая отравления железных и платиновых катодов,

Таблица 8

Катод—Fe

Яд—As ₂ O ₃ (концентрация)	$p\Delta\varphi_H$, в кал	Яд—свинец (число атомных слоев свинца)	$p\Delta\varphi_H$, в кал
$0,67 \cdot 10^{-5}$	0	—	—
$1,04 \cdot 10^{-4}$	950,8	0,5	0
$2,02 \cdot 10^{-4}$	1230	1,5	183,5
—	—	3,0	395,5
—	—	6,0	610,8
—	—	15,0	724,1
—	—	Чистый Pb	793

Таблица 9

Катод	Яд—Hg (число атомных слоев)	$p\Delta\varphi_H$, в кал
Опыт № 1		
Платина гладкая . .	1,5	0
	3,0	472
	4,5	575
	6,0	597
Платина платинированная	2	0
	3,0	999
	4,5	1345
	6,0	1354
	7,5	1380
Опыт № 2		
Платина гладкая . .	2	0
	3	317
	4	547
	5	599
	7	605
	11	749

вычисленные по уравнению (9) в предположении, что ускорение гидрирования идет исключительно за счет снижения φ_H . Так как в отсутствие яда восстановление на этих катодах не шло, то значения $p\Delta\varphi_H$ вычислены относительно той величины энергии связи, при которой началось восстановление.

Прямым экспериментальным доказательством того, что активирую-

шее действие ядов при электрокатализе обязано не торможению рекомбинационного процесса или каким-либо подобным причинам, а именно снижению активационного барьера, было бы обнаружение снижения энергии активации при отравлении катода. Поставленные опыты действительно установили это явление.

Опыты велись при трех температурах, отличающихся друг от друга не меньше чем на 15° .

Для того чтобы выделяющийся из катодного пространства газ успевал принимать температуру, при которой производились отсчеты, между ячейкой и газовой бюреткой был поставлен змеевик из красной меди, погруженный в воду соответствующей температуры.

Различная степень отравления катода обуславливалась тем, что первая серия опытов была произведена с раствором, содержащим HgCl_2 в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; вторая — с катодом, на котором предварительно была высажена ртуть в количестве, способном покрыть поверхность толщиной в 1,5 атомарного слоя и, наконец, третья серия — с амальгамированным платиновым катодом. Результаты опытов представлены в табл. 10.

Энергия активации вычислялась по формуле

$$q_r = \frac{2,3 RT_1 T_2}{\Delta T} \cdot \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}.$$

Таблица 10

Pt — электрод

Концентрация яда	Температура	Выход по току, в %	Энергия активации, в б. кал
$\text{HgCl}_2 - 1,10^{-4}$ моль/л	0	6,5	—
	18	13	5,952
	51	36	—
На Pt поверхности высажено 1,5 атомарных слоя Hg	0	18	—
	15	23,5	2,317
	30	27	—
Pt — амальгамированная	0	47,6	—
	30,6	52	1,208
	50,5	60	—

Как видно из табл. 10, энергия активации реакции с увеличением отравления поверхности катода уменьшается, т. е., чем больше ртути высаживается на поверхность катода, тем меньше делается средний адсорбционный потенциал катода по отношению к H-атому.

Нами были поставлены также опыты с цинковыми и свинцовыми катодами. Однако на этих металлах выход по току чрезвычайно резко зависел от предварительной обработки поверхности катода, и поэтому получались несходящиеся результаты. Опыты в этом направлении продолжают.

Найденное снижение энергии активации при прогрессивном отравлении сообщает, как нам кажется, безусловную доказательность нашей концепции об антибатной зависимости электрокаталитической активности металла и его перенапряжения от адсорбционного потенциала H-атома. Поэтому какой бы точки зрения на механизм перенапряжения ни держаться, можно считать твердо установленным тезис Кобозева и Некрасова, что основной характер

стикой металла, обуславливающей величину катодного перенапряжения на нем, является энергия связи H-атома с его поверхностью.

С этой точки зрения теория Эрдей-Груца и Фольмера² в ее чистом виде является неприемлемой, как не учитывающая этого фактора (т. е. природу металла).

Существенное сомнение в чисто экспериментальной основе теории Эрдей-Груца и Фольмера вносят наши результаты по отравлению гладкой и платинированной платины, которые показывают, что большому различию в истинной поверхности не отвечает сколько-нибудь соответственное различие в «поляризационной» поверхности металла. Ничем другим, повидимому, нельзя объяснить тот найденный нами факт, что для одинаковой активации гладкой и платинированной платины требуется электролитически высадить практически одинаковые количества ртути. Очевидно, «поляризационной» поверхностью металла, т. е. поверхностью, доступной для силовых линий, является не вся истинная поверхность, а только поверхность касания с плоскостью, которая не должна сильно зависеть от степени разрыхленности металла.

С физической стороны это является довольно ясным, так как «заползание» линий сил в глубину сложного рельефа поверхности действительно мало вероятно.

Полученный нами результат заставляет поставить под сомнение обычное толкование опытов Боудена и Райдилла⁸ по насыщению различных поверхностей до одинаковой величины потенциала, так как подобное толкование как раз предполагает, что все различие в электрохимическом поведении этих поверхностей объясняется большой разницей в величине поляризуемой поверхности. Очевидно, приняв в соответствии с нашими результатами близкие значения для «поляризационных» поверхностей металлов, уже нельзя удерживать точку зрения Эрдей-Груца и Фольмера на поляризацию различных металлов, как на простую зарядку конденсаторов различной емкости.

Подводя итоги обсуждению активационного процесса при электрокатализе, мы можем сказать, что настоящее исследование дало подтверждение основному выводу из наших прежних работ, что величиной, характеризующей каталитические, электрокаталитические и электрохимические свойства металлов, является величина адсорбционного потенциала (энергия связи) металла по отношению к H-атому: чем больше величина энергии связи $Me-H$, тем больше (до известного предела) нормальная каталитическая активность металла и тем меньше на нем величина водородного перенапряжения и его электрокаталитическая активность. Таким образом ряд возрастающего перенапряжения металлов есть ряд уменьшения энергии связи $Me-H$, а потому он является в то же время рядом возрастающей электрокаталитической и падающей нормальной каталитической активности.

Поэтому в то время как активными центрами при нормальном катализе должны являться места с повышенным адсорбционным потенциалом, т. е. согласно теории образования активных ансамблей Кобозева⁹, определенные ансамбли атомов аморфной фазы, в случае электрокатализа, наоборот, такими центрами являются места с пониженным адсорбционным потенциалом.

Таковыми местами с низким адсорбционным потенциалом могут быть элементы нормальной решетки металла, например, грани кристаллов. Определенное сочетание атомов такой нормальной решетки может функционировать как «активный ансамбль» при электрокатализе. Всякое разрушение кристаллической поверхности, создающее на

металле адсорбционный слой аморфной фазы с большим запасом свободной энергии, должно отрицательно сказываться на его электрокаталитической активности. Таким образом и в этом отношении электрокатализ обратен нормальному катализу. И действительно, как известно, например, из опытов Тафеля, разрыхление поверхности металла может сделать его совершенно неспособным к электрокатализу, т. е. здесь имеет место своеобразное самоотравление металла собственной аморфной фазой.

Однако для процессов превращения достаточно прочных связей, например, насыщения этиленовой связи, адсорбционный потенциал атомов нормальной решетки таких металлов, как платина, железо, никель, оказывается все же слишком большим, чтобы при обычной температуре вызывать реакцию гидрирования.

На таких металлах активные ансамбли приходится создавать адсорбцией молекул яда, понижающих адсорбционный потенциал металла.

Таким образом здесь активные ансамбли создаются также за счет адсорбированной аморфной фазы, но не с повышенным, а с пониженным адсорбционным потенциалом. Как уже указывалось, действие яда нельзя представлять, как простую замену одного металла (например, Pt) поверхностью другого (например, Hg). Скорее здесь следует говорить об образовании двухмерного сплава со свойствами, средними между свойствами обоих компонентов. Но независимо от детальной картины, этот случай создания активных ансамблей с пониженными адсорбционными потенциалами может быть проанализирован по тем же принципам и уравнениям, которые были даны Кобозевым в его «теории образования активных ансамблей на поверхностях».

Таким образом в случае электрокатализа на отравленных электродах активные ансамбли представляют ансамбли определенного числа атомов «яда», активирующих определенное число атомов металла.

Это число атомов n может быть найдено из зависимости удельного и общего активирующего действия яда от его концентрации по уравнениям из удельной активности:

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{a_{\max}}{a}}{\lg \frac{a_{\max}}{a} - \frac{a_{\max} - a}{2,3 a_{\max}}},$$

из общей активности:

$$n = \frac{\lg \frac{A_{\max}}{A}}{\lg \frac{a'_{\max}}{a} - \frac{a'_{\max} - a}{2,3 a'_{\max}}},$$

где a — удельная активность, α — количество яда на поверхности, A — общая активность, $\alpha_{\max}$ — положение максимума удельной активности, т. е. выхода по току, отнесенного к количеству «яда»; $\alpha'_{\max}$ — положение максимума общей активности, т. е. просто выхода по току.

В случае ртути расчет с достаточной надежностью может быть проведен по приведенным уравнениям, выведенным для некристаллизующегося слоя.

В случае свинца максимум удельной и общей активности отсутствует (табл. 7 и рис. 6). Это должно, по теории Кобозева, объясняться сильной кристаллизацией слоя (большим «коэффициентом кри-

сталлизации»), которая действительно должна быть особенно резко выражена у таких легкоплавких металлов, как свинец, олово и др.

Результат расчета n по этим двум способам приведен в табл. 5 и 6. Можно заметить, что расчет по удельным активностям дает более устойчивые значения для n , но в среднем оба эти способа приводят к согласным данным. Суммирование полученных значений дает следующее:

по удельной активности $n = 1,7; 2,4; 2,4$, в среднем 2,1;

по общей активности $n = 2,0; 2,1; 2,8$, в среднем 2,3.

Таким образом в среднем число активных атомов в Pt и Fe в активном ансамбле при электрогидрировании этиленовой связи в коричной кислоте равно двум.

Заметим, что этот результат совпадает с анализом данных по нормальному гидрированию этиленовой связи в фумаровой кислоте на палладии, для которого расчет дает также два атома в активном ансамбле¹⁰.

Полученный результат показывает, что для присоединения к двойной связи двух H-атомов как в случае нормального катализа, так и

в случае электрокатализа требуется ансамбль из двух активированных атомов металла, но с той разницей, что при нормальном гидрировании активный ансамбль представляет сочетание атомов аморфной фазы с повышенным химическим потенциалом, а при электрогидрировании — комбинацию атомов, депрессированных адсорбцией яда.

Ближайшее рассмотрение кривых удельной активности для гладкой и платинированной платины (рис. 7) с точки зрения теории ансамблей

дает дальнейшее подтверждение факту независимости величины «поляризационной» поверхности катода от степени его разрыхленности. Действительно, согласно уравнению Кобозева⁹

$$\frac{a_{I\max}}{a_{II\max}} = \frac{s_1}{s_2},$$

отношение максимальных удельных активностей для одной и той же реакции на двух разных образцах катализатора равно отношению поверхностей этих образцов. Из рис. 7 видно, что максимальные величины удельной активности для гладкой и платинированной платины практически одинаковы, и, следовательно, их поверхности равны. Отличие этих двух образцов сказывается лишь в положении максимума, который в случае платинированной платины лежит при больших заполнениях поверхности. По теории Кобозева это свидетельствует о меньшей величине областей миграции в случае платинированной платины, что вполне согласуется с ее большей степенью дисперсности.

Наблюдаемый нами факт, что и при электрокатализе активный ансамбль состоит из определенного числа атомов, представляется весьма интересным явлением.

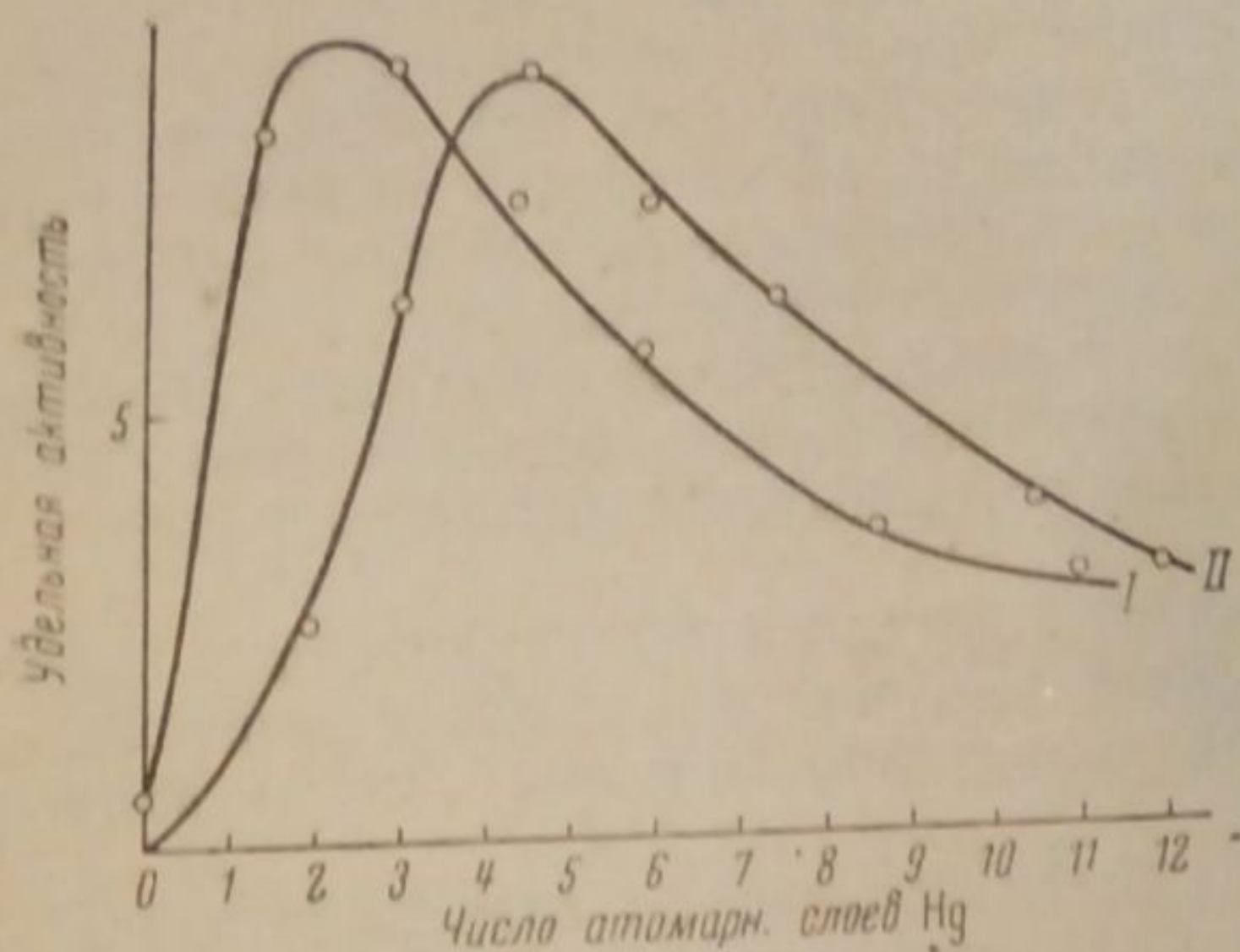
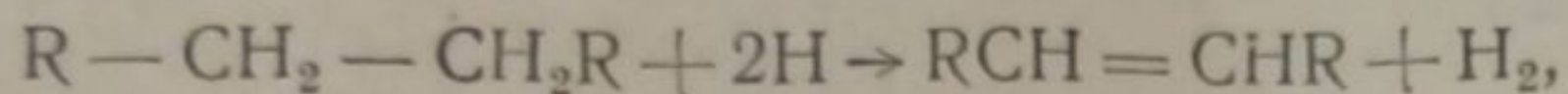


Рис. 7. I — платина гладкая; II — платина платинированная

Если ограниченность числа атомов в активном ансамбле при обычном катализе, помимо структурных причин, вынуждается также энергетической неактивностью больших атомных группировок, то при электрокатализе остаются, казалось бы, только структурные причины. Кажется довольно удивительным, что эта структурность выражена настолько резко; между тем если даже взять не средние, а наибольшие значения для n , то и тогда получится, что ансамбли, состоящие более чем из 5—6 атомов, неактивны. Подобную резкую избирательность в случае электрокатализа, возможно, следует объяснить тем, что «нападение» на молекулу более двух слабо адсорбированных H-атомов может приводить уже к дегидрогенизации насыщенной связи:



т. е. к рекомбинации водорода через последовательную гидро- и дегидрогенизацию двойной связи. На возможность подобных процессов дает указание поведение свободных H-атомов по отношению к этиленовым углеводородам.

В свете теории активных ансамблей большой интерес представляет вопрос о детальном структурном механизме электрокатализа на жидких металлах, например, на ртути. Нам представляется вероятным, что здесь основным гидрирующим агентом уже являются свободные H-атомы, существование которых у поверхности катодов с большим перенапряжением было доказано Кобозевым и Некрасовым⁴.

Эти атомы могут создаваться или в результате испарения с катода благодаря малому адсорбционному потенциалу, или образовываться непосредственно в растворе по «туннельному» механизму Гернея.

Ставящиеся нами опыты по электрогидрированию при электролизе без электродов (с искровым промежутком), когда H-атомы образуются заведомо в свободном, неадсорбированном виде, мы рассчитываем, дадут ясное решение этого вопроса.

Этот же метод наряду с отравлением катодов должен оказаться полезным для исследования влияния физико-химической природы катода не только на скорость, но и на направление электрогидрирования.

Выводы

1. Изучено влияние каталитических ядов (мышьяка, ртути) на электрокаталитическое гидрирование коричной кислоты на катодах с большим (Hg, Pb, Sn) и малым (Pt, Fe) водородным перенапряжением. Отравление производилось путем введения ядов в раствор, а также путем высаживания тонких слоев ртути и свинца на платиновом и железном катоде.

2. Найдено, что яды отравляют металлы с высоким водородным перенапряжением и активируют металлы с малым водородным перенапряжением; согласно ранее развитым представлениям это следует объяснить изменением энергии адсорбционной связи H-атома с катодом при его отравлении.

3. Установлено, что активирующее действие ядов проходит по концентрации яда через максимум, откуда, по теории Кобозева, было установлено число атомов в «активном ансамбле» (активном центре) при электрогидрировании коричной кислоты. В среднем это число атомов равно двум, причем в противоположность нормальному катализу активными центрами являются места с пониженным адсорбционным потенциалом.

4. Доказано, что в соответствии с развиваемыми взглядами на механизм электрокатализа и перенапряжения адсорбция яда на катоде

вызывает понижение энергии активации электровосстановительного процесса.

5. Путем сравнительного отравления гладкой и платинированной платины показано, что в противоположность представлениям Боудена-Рейдила, Эрдей-Груца, Фольмера и др., «поляризационная» поверхность гладкой и платинированной платины практически одинакова, что вызывает сомнение в экспериментальной базе электростатической теории напряжения.

Лаборатория неорганического катализа МТГ
Кафедра общей физической и коллоидной
химии II мед. ин-та

Поступило в редакцию
24 июня 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Журн. физич. химии, **6**, 308, 1935; Acta physicochim. **1**, 611, 1934.
Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Журн. физич. хим. **7**, 645, 1936; Acta physicochim. **4**, 395, 1936.
2. Erdey-Gruz und Volmer, Z. physik. Chem. **150**, 203, 1930.
3. Дроздов, Журн. физич. химии, **3**, 351, 1933. Tafel, Z. f. physik. Chem. **50**, 713, 1905. Schlötter, Z. f. Electr., **27**, 394, 1921.
4. N. Kobosew und N. Nekrasow, Z. f. Electr., **36**, 538, 1930.
5. Gerney, Proc. Roy. Soc. A, 134, 137, 1931; 136, 378, 1932.
6. N. Kobosew und W. Anochin, Z. physik. Chem. B, **13**, 18, 1931.
7. Кондратьев и Ельяшевич, Элементарные процессы обмена энергии в газах, 1933.
8. Bowden and Rideal. Proc. Roy. Soc. A, 120, 59, 1928.
9. Н. И. Кобозев, Журн. физич. химии, **13**, 1939; Acta Physicochimica, **9**, 305, 1938.
10. Кобозев и Клячко-Гурвич, Журн. физич. химии **13**, 1939; Acta Physicochimica, **10**, 1, 1939.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА СВИНЦЕ

Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и А. Прокофьева

Старые исследования перенапряжения водорода на свинце¹ не отличаются большой точностью и дают значительное расхождение между результатами, полученными разными авторами.

В более позднее время перенапряжение на свинце измерил Барс²; Эрдей-Груц и Вик³ подтвердили полученные им результаты, согласно которым зависимость перенапряжения водорода от плотности тока на свинце имеет аномальный характер: полулогарифмическая прямая перенапряжения в случае свинца так же, как и в случае тантала, имеет вдвое больший наклон, чем у всех других металлов. Эрдей-Груц и Вик для объяснения этой аномалии высказали предположение, что у свинца и тантала, даже при значительных катодных потенциалах, поверхность покрыта слоем окислов, оказывающих влияние на перенапряжение водорода. Дальнейшему исследованию этот вопрос не подвергался.

Окись свинца или ее соль как отдельная фаза понятно не может находиться в термодинамическом равновесии на поверхности свинцового электрода при потенциалах более отрицательных, чем потенциал $Pb/PbSO_{4\text{нас}}, H_2SO_4$. Наличие адсорбированного сульфата свинца или адсорбированных анионов серной кислоты можно ожидать особенно при тех потенциалах, при которых поверхность металла заряжена положительно.

При потенциалах, при которых поверхность металла заряжена отрицательно, адсорбция анионов уменьшается до нуля, и если выделение водорода действительно может катализироваться адсорбированными ионами SO_4^{--} и этим катализом обусловлен увеличенный наклон кривой при более положительных потенциалах, то при более отрицательных потенциалах кривая перенапряжения должна иметь нормальный наклон 0,12, соответствующий чистой поверхности металла. Кроме того, согласно теории Фрумкина⁴ потенциал выделения водорода φ на чистой отрицательно заряженной поверхности металла должен возрастать на 0,058 V при уменьшении концентрации кислоты в 10 раз:

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] + \text{const} = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const}.$$

Следовательно,

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const},$$

где ζ — падение потенциала в диффузной части двойного слоя, $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в электролите. Отсюда следует, что перенапряжение на чистой поверхности, по теории Фрумкина, не должно зависеть от концентрации кислоты:

$$\eta = \varphi_p - \varphi = \text{const},$$

где $\varphi_p = \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ — равновесный потенциал водородного электрода.

Предварительные наблюдения указали на то, что в пределах практически доступных сил тока мы можем получить потен-

циалы, соответствующие отрицательно заряженной поверхности свинца. Таким образом мы могли рассчитывать получить для свинца зависимость, какой требует теория перенапряжения для чистой металлической поверхности.

Исходя из этих соображений, мы предприняли измерения перенапряжения водорода на поверхности свинца, свободной от адсорбированной соли. Для того чтобы получить сравнимые данные, надо было приготовить свинцовый электрод с возможно гладкой поверхностью.

Методика

Прибор, в котором производилось измерение перенапряжения водорода, состоял целиком из стекла (рис. 1). Шлифы и краны не смазывались, а заливались раствором серной кислоты или ртутью. Анодный сосуд отделялся от катодного при помощи внутренней пришлифованной стеклянной пробки. Для создания водородной атмосферы применялся электролитический водород, очищавшийся пропусканием через печь с палладированным асбестом, раствор плюмбита и в некоторых случаях через змеевик, погруженный в жидкий воздух. Раствор предварительно насыщался водородом и поляризовался для очистки с дополнительным свинцовым катодом в специальном боковом сосуде *a*, соединенном с отдельным анодным сосудиком *b* при помощи сифона с краном. Через несколько часов давлением во-

дорода раствор перекачивался в наполненный водородом основной сосуд *A*, в котором находился исследуемый катод. Электрод подвергался состругиванию верхнего слоя листового свинца при помощи хорошо отточенной стамески из специальной стали. После восстановления током образовавшейся на воздухе пленки окиси электрод становился серебристо-блестящим. После катодной поляризации в течение нескольких часов при плотности тока около 10^{-4} А/см² и при перемешивании раствора пропусканием водорода электрод становился зеркально-блестящим. Измерения емкости двойного слоя⁵ показали, что при этом происходит уменьшение истинной поверхности электрода. Зеркально-блестящий свинцовый электрод имеет емкость двойного слоя около $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, т. е. такую же емкость, что и ртутный электрод. Все это заставляет полагать, что подготовленный таким способом электрод имеет истинную поверхность, весьма близкую по величине к видимой.

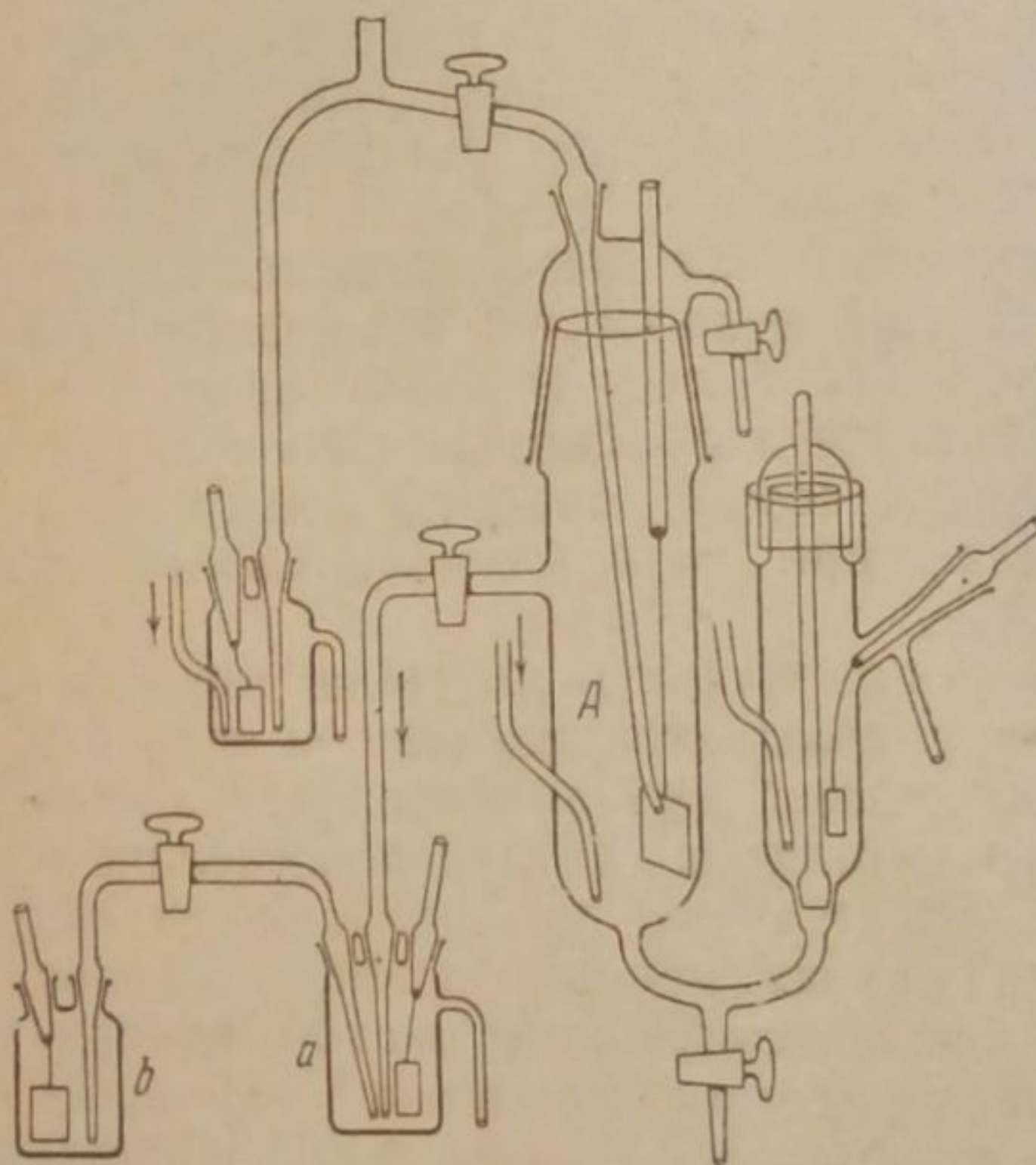


Рис. 1. Схема прибора

Измерения потенциала электрода производились компенсационно против водородного электрода в растворе той же концентрации.

Во время поляризации электрода при плотности тока 10^{-4} А/см² потенциал вначале несколько возрастал и затем оставался неизменным в течение многих часов. При этом, с одной стороны, полностью восстанавливалась и сглаживалась поверхность электрода и, с другой — удалялись из раствора последние следы деполяризатора (кислорода, ионов свинца), что давало возможность производить измерения перенапряжения при малых плотностях тока (до 10^{-7} А/см²). Измерения производились быстро, вначале в области плотностей тока от 10^{-3} до 10^{-7} А/см², а затем от 10^{-1} до 10^{-2} А/см². При больших плотностях тока (от 10^{-3} А/см²) во время измерения производилось перемешивание раствора водородом для избежания концентрационной поляризации. Продолжительное пропускание тока плотностью 10^{-2} А/см² и выше (при потенциале выше 1,2 В против водородного электрода) приводит к потускнению свинцовой пластинки и уменьшению перенапряжения. Это явление, вероятно, обусловлено образованием при высоких потенциалах газообразного гидрида свинца, который частично улетает с водородом, частично разлагается в серной кислоте с образованием сульфата свинца, который может вновь выделяться на электроде. Некоторые затруднения при измерениях возникали с прилипанием пузырьков водорода к поверхности электрода, особенно в области потенциалов около 0,7 В против водородного электрода.

Результаты эксперимента

На рис. 2 в полулогарифмической шкале дана кривая перенапряжения водорода на спектроскопически чистом свинце в 2N растворе серной кислоты. В согласии с теорией Фольмера наклон полученной нами логарифмической кривой перенапряжения на свинце имеет такое же значение, как и для других металлов, $b = 0,125$ (b — константа уравнения Тафеля); это имеет место при условии, что измерения производятся на гладком чистом свинце, в водородной атмосфере; при малых плотностях тока измерения должны производиться достаточно быстро и в области потенциалов, не слишком близких к обратимому потенциалу свинцового электрода. Это значение наклона кривой противоречит прежним экспериментальным данным, согласно которым $b = 0,19—0,21$.

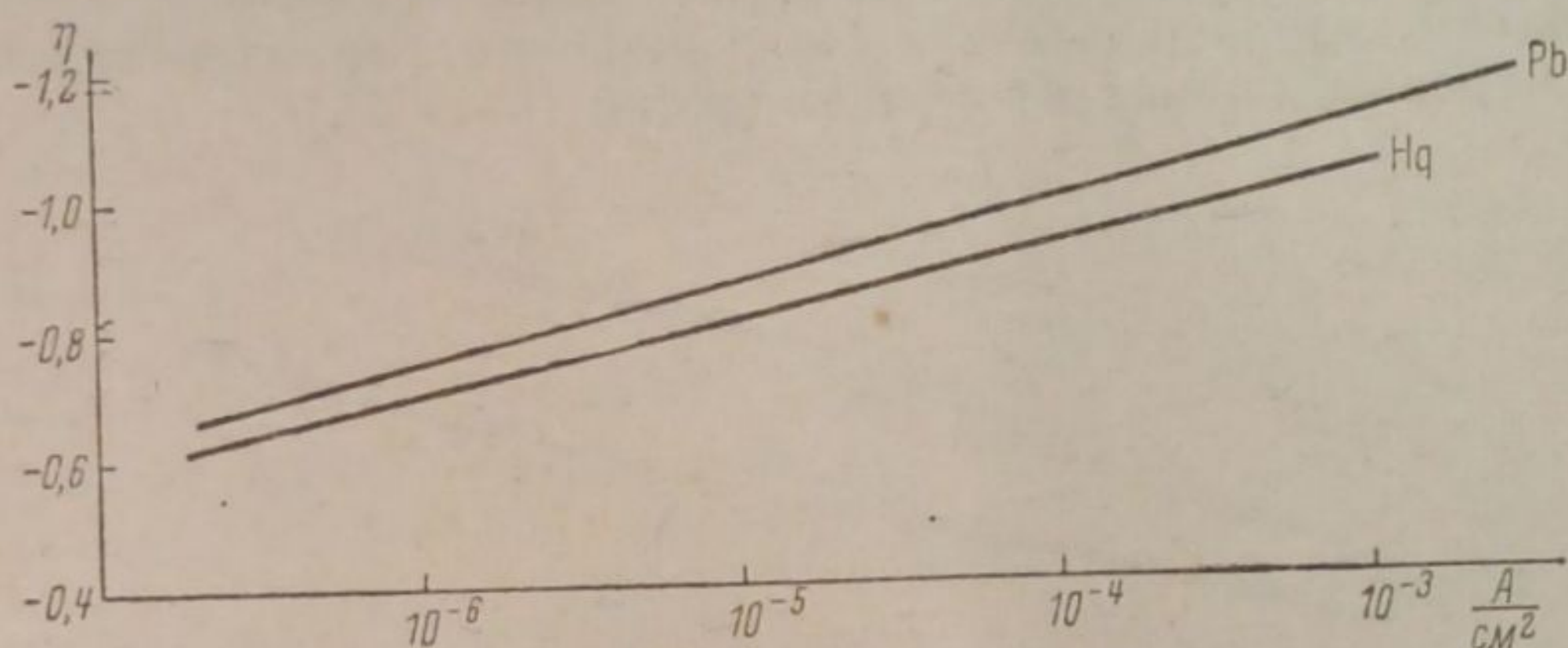


Рис. 2. Перенапряжение водорода на чистом свинце (2N H_2SO_4) и чистой ртути (0,1N HCl).

Из рис. 2 кроме того видно, что перенапряжение на свинце выше, чем на ртути (кривая перенапряжения на ртути взята из работы Левиной и Заринского⁶), т. е. выше, чем на всех других измеренных до сих пор металлах. По прежним данным свинец занимал среднее положение между серебром и медью, т. е. имел перенапряжение на 0,3—0,4 V меньше.

Причины этих расхождений будут обсуждены ниже. Как и следовало ожидать, большое влияние на перенапряжение водорода на свинце оказывает чистота свинца (рис. 3). Наиболее высокие значения перенапряжения были получены на спектроскопически чистом свинце (фирмы Хильгер).

Перенапряжение водорода на свинце измерялось при разных концентрациях серной кислоты: 0,01; 0,1; 1,0; 2 и 8N. Полученные

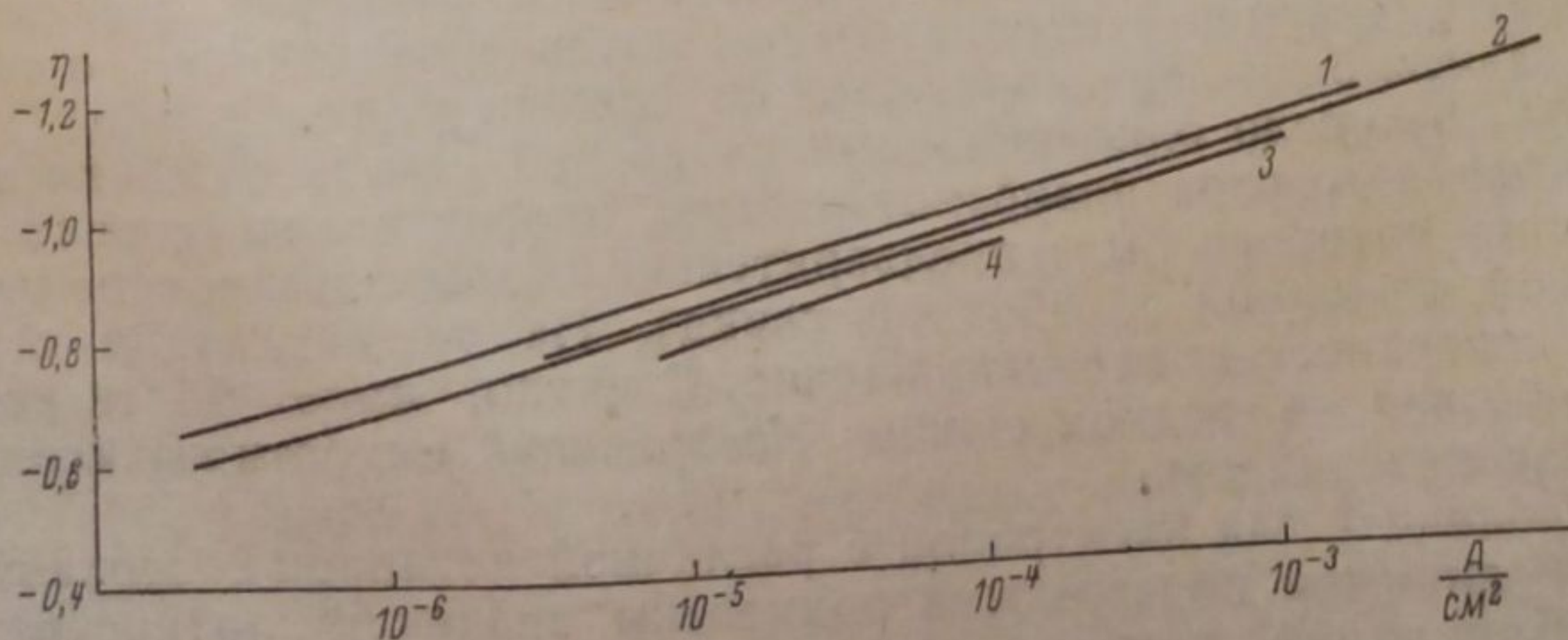


Рис. 3. Зависимость перенапряжения водорода от чистоты свинца: 1 — спектроскопически чистый (Хильгер), 2 и 3 — «чистый для анализа» (Кальбаум), 4 — технический, подвергнутый двойной рафинировке

результаты приведены на рис. 4. Из чертежа видно, что перенапряжение на свинце определенной степени чистоты не зависит от концентрации кислоты. Это согласуется с теорией Фрумкина⁴, которая требует постоянства перенапряжения, по крайней мере до 1N концентрации серной кислоты.

Следует подчеркнуть, что постоянство перенапряжения сохраняется вплоть до значительных концентраций серной кислоты (8N), при которых ζ -потенциал уже становится малым. Это с точки зрения теории не вполне понятно.

Глесстон⁷ также не обнаружил зависимости перенапряжения водорода на свинце от концентрации кислоты. Однако его данные резко отличаются от наших данных по абсолютной величине (примерно на 0,4 V).

Надо заметить, что при работе с менее чистым свинцом («для анализа» фирмы Кальбаум), на котором перенапряжение оказалось более низким, наблюдалась так же, как на чистом свинце, независимость перенапряжения от концентрации (рис. 4).

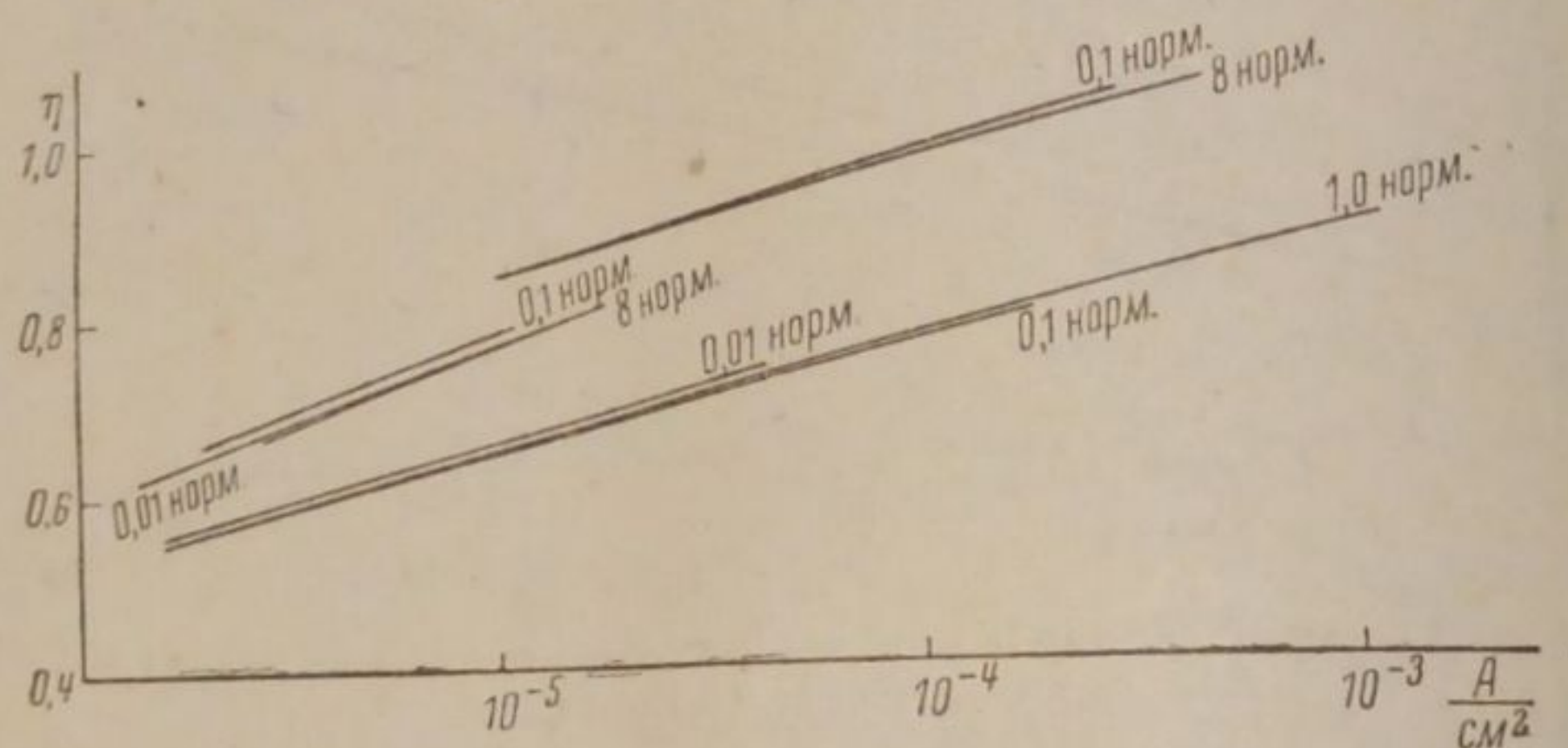


Рис. 4. Зависимость перенапряжения водорода от концентрации кислоты (на трех образцах различной чистоты)

Вопрос о положении потенциала, соответствующего нулевому заряду поверхности свинца, еще окончательно не выяснен, но есть основание полагать, что потенциал, при котором поверхность свинца (в 8N кислоте) не заряжена, равен приблизительно 0,6—0,7V против водородного электрода. В более разбавленных растворах потенциал нулевого заряда (полагая, что специфической адсорбции нет) сдвинут в положительную сторону (соответственно смещению равновесных водородных потенциалов при уменьшении концентрации). Таким образом наши измерения перенапряжения произведены на отрицательно заряженной поверхности свинца и отчасти вблизи потенциала, соответствующего нулевому заряду поверхности. При менее отрицательных потенциалах можно ожидать иной зависимости перенапряжения от концентрации.

Большое число одновременных измерений перенапряжения и емкости двойного слоя поверхности было проведено на свинце, поверхность которого была предварительно разрыхлена попеременной катодной и анодной обработкой свинца. На таком свинце с губчатой поверхностью перенапряжение, понятно, имеет более низкое значение, чем на гладком свинце. Из значений емкости вычислялась истинная поверхность.

В таблице 1 для электродов с различной истинной поверхностью на 1 см² видимой поверхности приведены значения плотности тока на 1 см² видимой и истинной поверхности при одном и том же перенапряжении (0,7V). Кроме того, приведены значения перенапряжения при определенной плотности тока для отравленного и неотрав-

ленного электродов. Для тех же электродов на рис. 5 приведены кривые перенапряжения.

Наши опыты показали, что если разрыхление поверхности велось в чистых условиях (электрод *c*, табл. 1, рис. 5), то понижение перенапряжения при одной и той же силе тока на единицу видимой (кажущейся) поверхности однозначно определяется увеличением истинной поверхности. Если сравнивать силу тока на свинце с гладкой и с губчатой поверхностью при одном и том же перенапряжении в чистых условиях, то увеличение силы тока на единицу видимой поверхности оказывается приблизительно равным увеличению истинной поверхности¹⁾. Таким образом на чистом свинце при постоянном перенапряжении истинная плотность тока почти не зависит от строения поверхности. Повидимому, выделение водорода происходит не на каких-либо особых точках, связанных со структурой поверхности, а почти равномерно на всей поверхности металла. Комбинированное измерение емкости двойного слоя и перенапряжения

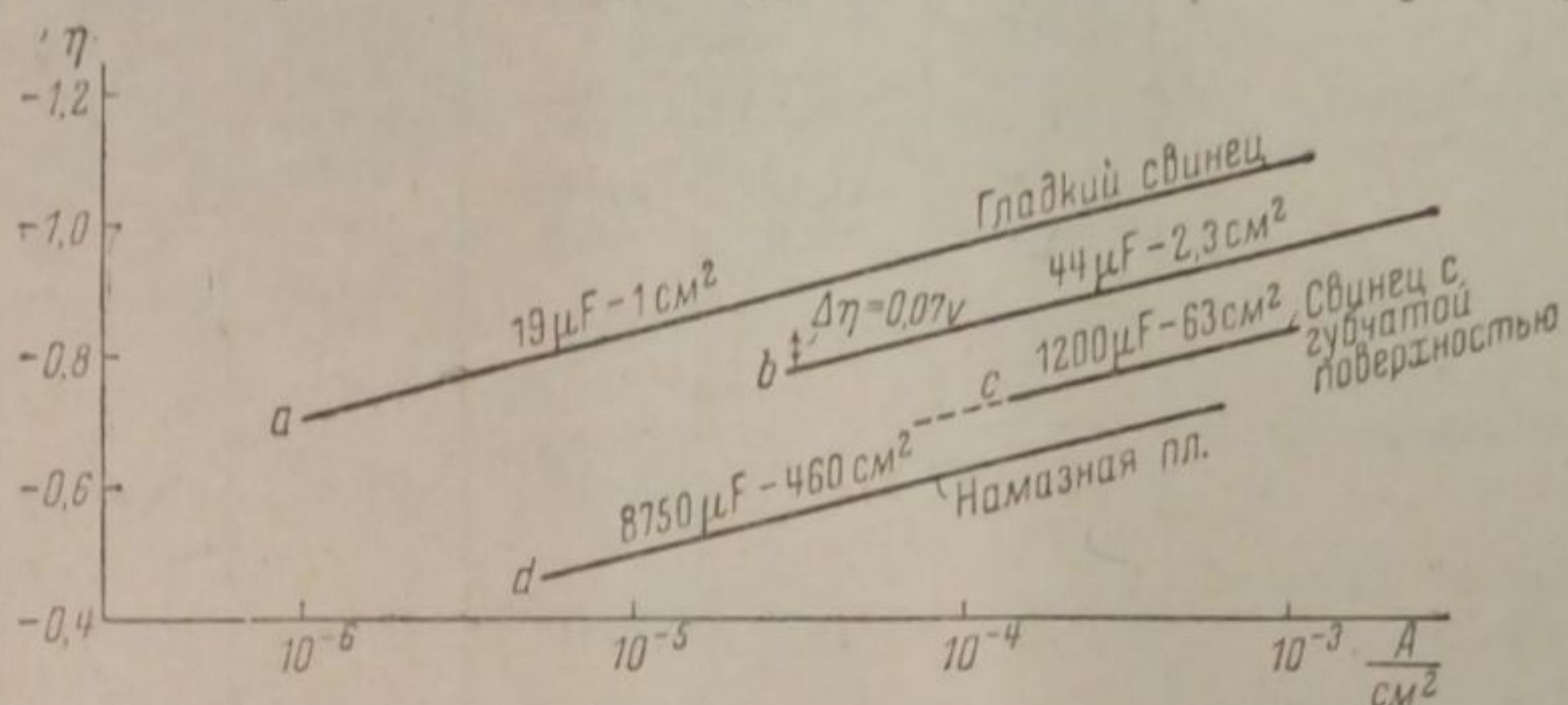


Рис. 5. Перенапряжение в зависимости от силы тока (в амперах на 1 см² кажущейся поверхности) при различной истинной поверхности свинца (в см² истинной поверхности на 1 см² кажущейся поверхности)

дает возможность сравнивать перенапряжение на электродах с различной микроструктурой поверхности. Например, кривая *b* (рис. 5) соответствует электроду с перенапряжением, пониженным на 0,07 V по сравнению с электродами *a* и *c*, если сравнивать перенапряжение при одинаковой истинной плотности тока; это объясняется тем, что поверхность электрода *b* была отравлена.

При катодной поляризации гладкий свинцовый электрод в большей или меньшей степени покрывается пузырьками водорода. При потенциале —0,9 V и отрицательнее пузырьки держатся на электроде заметно слабее, чем при менее отрицательных потенциалах: при потенциале —1,076 V отрываются от электрода пузырьки диаметром 0,1 мм, при потенциале —0,96 V — диаметром 0,2 мм, при —0,89 V — диаметром 0,7—0,8 мм. Сравнение с опытами, произведенными на ртути, платине и других металлах⁸, дает основание полагать, что максимум кривой краевых углов, соответствующий нулевому значению заряда двойного слоя, в случае свинца в 8 N растворе серной кислоты лежит при менее отрицательных потенциалах, чем —0,8 V.

Частичное покрытие поверхности электрода пузырьками вызывает при постоянной силе тока увеличение истинной плотности

¹⁾ Аналогичный расчет был проделан Боуденом и Райдилем, которые нашли, что расхождения силы тока на единицу истинной поверхности разных электродов из никеля, подвергавшихся различной обработке, доходят до 5-кратных. Авторы, вероятно, не обращали достаточного внимания на возможность отравления и окисления поверхности электродов.

тока, что может иногда давать значения перенапряжения, повышенные на 0,01—0,02 V в области потенциалов — 0,7—0,8 V. Принимая соответствующие предосторожности, можно сделать ошибку меньше 0,005 V.

Высоколежащая кривая перенапряжения с малым наклоном получается лишь при полном восстановлении свинца и при условии, что измерения не спускаются ниже — 0,65 V или в области малых перенапряжений производятся быстро. В противном случае ниже этого потенциала наклон кривой оказывается больше, принимая в зависимости от условий значения от 0,13 до 0,22. Изгиб кривой перенапряжения имеет место в чистых условиях в 8 N кислоте между потенциалами — 0,6—0,7 V.

Таблица 1

Кривая	Электрод	Истинная поверхность в см^2 на 1 см^2 видимой	Плотность тока на 1 см^2 поверхности		Перенапряжен. измер. при плотн. тока 10^{-4} А/см 2	Перенапряжен. рассчитанное по плотн. тока для чистой поверхн.	Разность
			видимой	истинной			
a	Гладкий свинец Кальбаум	1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,965	(0,955)	—
b	Отравление следами платины	2,3	$8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,84	0,91	—0,07
c	Электрод с губчатой поверхностью	63	$80 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,71	0,72	—0,01

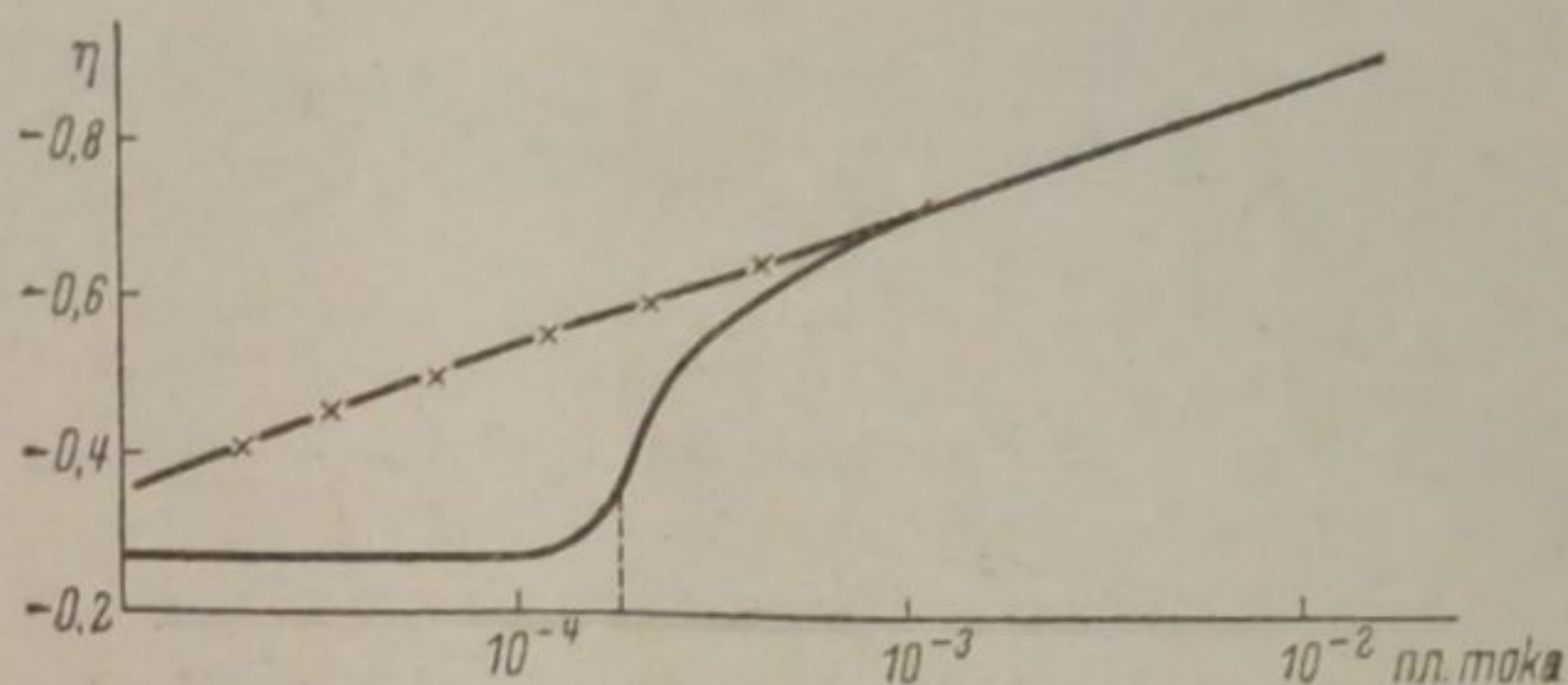
Полное восстановление поверхности свинца, приводящее к уменьшению наклона кривой перенапряжения, происходит при потенциале более отрицательном, чем потенциал изгиба кривой. При потенциале на 0,2 V отрицательнее потенциала изгиба восстановление свинцового электрода с гладкой поверхностью происходит более чем через час после начала поляризации, причем изменение наклона кривой происходит не постепенно, а скачком. За это время проходит количество электричества в тысячу раз больше, чем то, которое требуется по эквиваленту на восстановление имеющихся на поверхности следов сульфата. Для выяснения причины изменения хода кривой при низких значениях перенапряжения мы сделали некоторые измерения.

К водороду, которым насыщался раствор при измерении перенапряжения, добавлялся кислород в количестве 0,1; 1,0 и 10%¹⁾. По форме полученных поляризационных кривых (рис. 6) мы вычисляли величины тока насыщения деполяризации (образования молекул воды из разряжающихся ионов водорода и молекул кислорода). Вычисление это основывалось на следующих соображениях. Точка перегиба кривой логарифм плотности тока — перенапряжение соответствует такому потенциалу, при котором уже заметная часть тока идет на выделение газообразного водорода. Точка, соответствующая току насыщения, должна, следовательно, лежать ниже точки перегиба, но, очевидно, выше области максимального изгиба кривой, где деполяризационный ток приближается к насыщению. Найденное таким путем значение тока насыщения (пунктир на рис. 6)

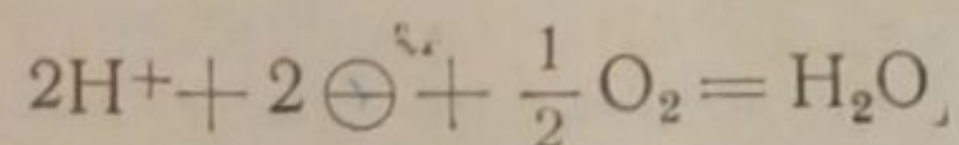
¹⁾ Эти измерения выполнены Е. Файнгуз.

дает при вычислении наиболее простую форму кривой перенапряжения в области деполяризации. Для вычисления этой кривой надо вычесть величину тока насыщения из величины измеренной силы тока. Полученные значения отмечены на рис. 6 крестиками. Сплошная прямая линия дает зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в отсутствие кислорода, но без продолжительной поляризации при высоких потенциалах, т. е. в присутствии адсорбционного слоя сульфата свинца на поверхности. Оказалось, что все

Рис. 6. Влияние кислорода (10%) на перенапряжение. Крестики — значения перенапряжения, вычисленные с учетом тока насыщения, пунктир — деполяризационный ток насыщения



такие исправленные кривые перенапряжения водорода имеют большой наклон, но совпадают с соответствующими кривыми, полученными в отсутствие значительного количества кислорода. Отсюда можно сделать вывод, что сам процесс



не катализирует выделения водорода, так как увеличение концентрации кислорода более чем в 100 раз не повлияло на перенапряжение. С другой стороны, количество кислорода не должно влиять на количество адсорбированного сульфата свинца; таким образом эти опыты не противоречат предположению о каталитическом влиянии адсорбционного слоя.

Здесь следует подчеркнуть, что увеличение наклона кривой, которое мы связываем с адсорбцией ионов SO_4 , принципиально отличается от постепенного загиба кривой, происходящего вследствие деполяризации (рис. 6).

В других опытах¹⁾ в результате продолжительной поляризации при потенциале отрицательнее $-0,7\text{ V}$ мы получали кривую перенапряжения с малым наклоном до потенциала $-0,5\text{ V}$; затем на короткое время давали электроду потенциал, близкий к потенциалу обратимого свинцового электрода (прерывая ток), после чего в области потенциалов $-0,55$ — $-0,75\text{ V}$ получалась кривая перенапряжения с увеличенным наклоном (рис. 7). За время перерыва на поверхности электрода мог образоваться мономолекулярный адсорбционный слой сульфата свинца. Можно предполагать, что увеличенный наклон кривой перенапряжения вызывается адсорбцией сульфата свинца на поверхности свинцового электрода и что эта адсорбция проходит не мгновенно.

Измерения емкости двойного электрического слоя свинцовых электродов (как с гладкой, так и с губчатой поверхностью) показали⁵, что, начиная с потенциала $-0,6\text{ V}$ в сторону менее отрицательных потенциалов, емкость двойного слоя увеличивается, сперва медленно, а при приближении к потенциалу обратимого свинцового электрода все быстрее (рис. 8). Это означает, что с этого потенциала начинается деформация адсорбированных ионов SO_4 . Следо-

¹⁾ Выполненных Я. Колотыркиным.

вательно, адсорбция анионов начинается с этого или с еще более отрицательного потенциала, например с $-0,65$ V. Таким образом примерно с этого потенциала надо было ожидать начала каталитического действия адсорбированного слоя сульфата свинца. Так приблизительно и было найдено на опыте.

Возможность после полного освобождения поверхности свинца от сульфата при быстром измерении получить кривую перенапря-

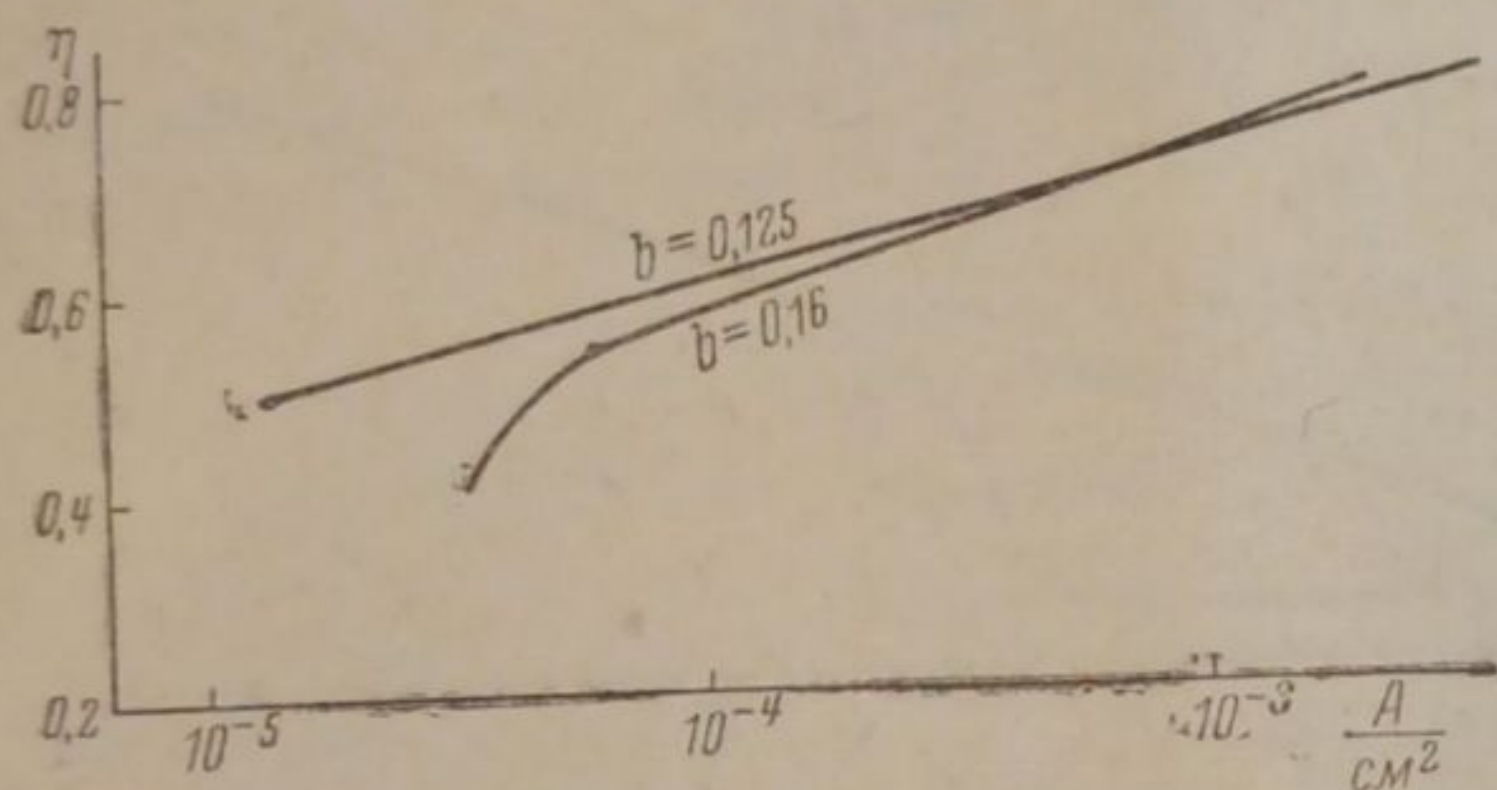


Рис. 7. Увеличение наклона кривой перенапряжения при образовании следов сульфата свинца на электроде

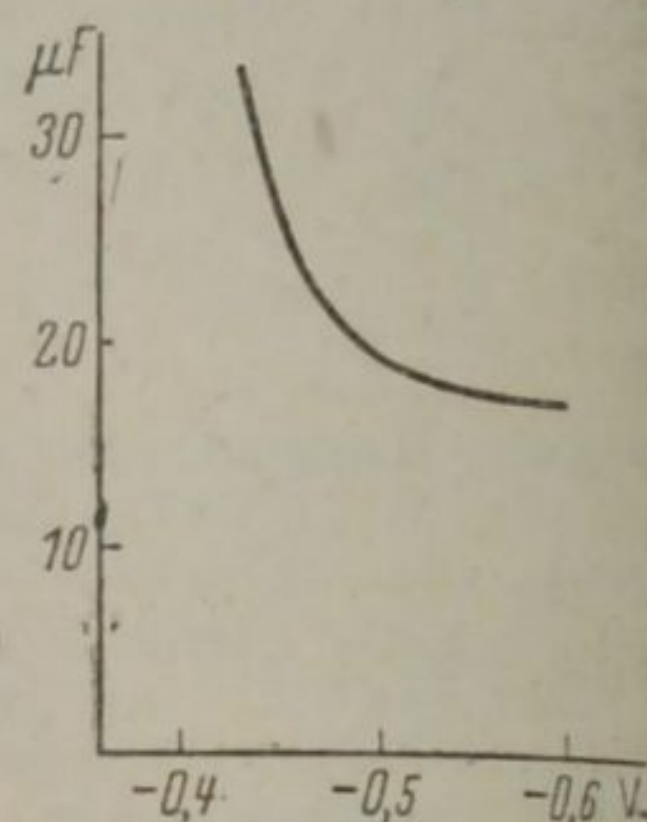


Рис. 8. Емкость двойного слоя гладкого свинцового электрода при разных потенциалах

жения с малым наклоном вплоть до потенциала $-0,5$ V и даже до $-0,45$ V и возможность получить на окисленной поверхности кривую с большим наклоном вплоть до потенциала $-0,8$ V указывает на то, что процесс адсорбции требует некоторой энергии активации.

По аналогии со свинцом можно предположить, что второй металл, дающий аномальный ход кривой перенапряжения водорода, тантал, также имеет на поверхности прочно адсорбированный слой анионов или окислов.

На основании изложенного можно объяснить расхождения результатов наших измерений перенапряжения на чистом свинце с результатами работ других авторов, частично цитированных выше (рис. 9).

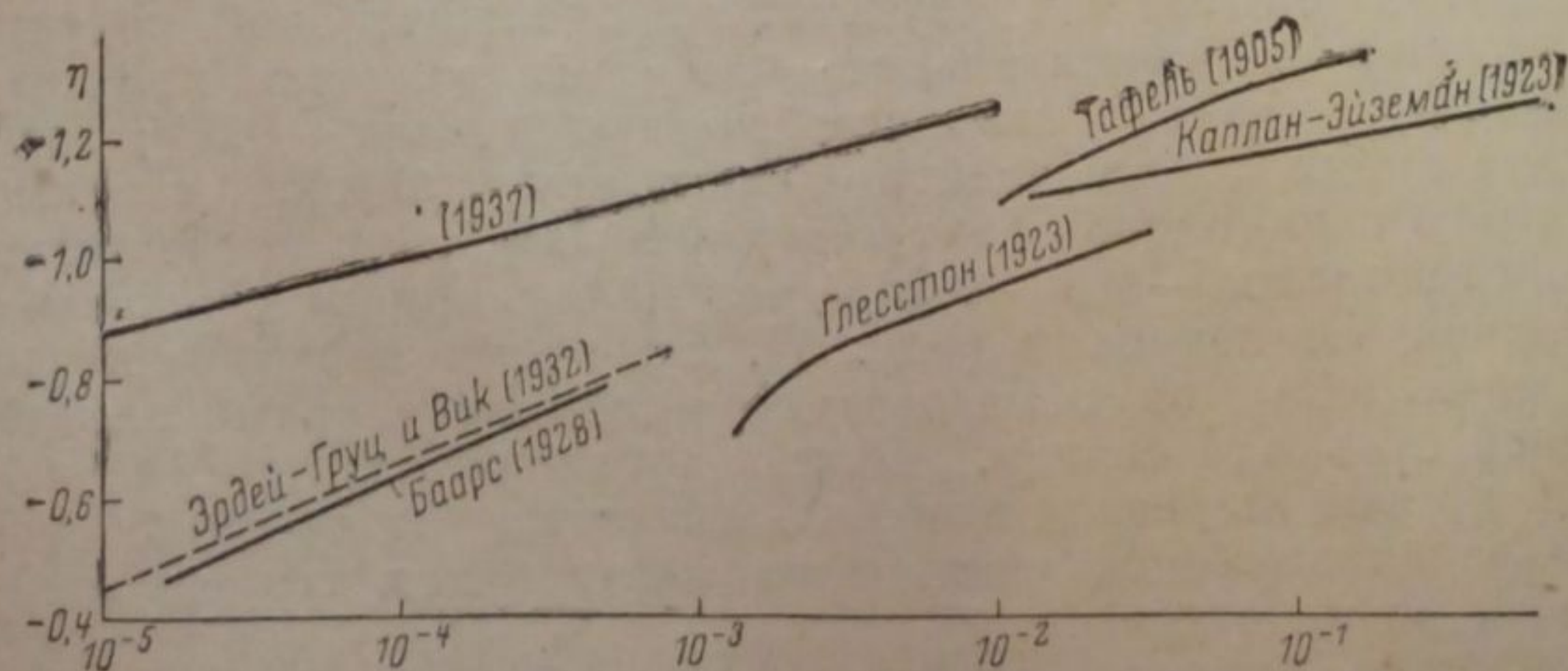


Рис. 9. Сравнение полученной нами кривой перенапряжения с литературными данными

В предыдущих работах не обращалось достаточного внимания на гладкость поверхности свинца. В результате получились пониженные кривые перенапряжения, почти целиком лежащие ниже потенциала, при котором в данном растворе происходит изгиб кривой (Барс, Эрдей-Груц и Вик). Кроме того, повидимому, измерения

производились на недостаточно чистом свинце и в недостаточно чистых растворах; растворы не подвергались предварительной очистке электролизом. Загрязнения также могут понижать перенапряжения водорода и увеличивать наклон кривой. Только в работе Тафеля были получены данные, которые (в узком интервале больших плотностей тока от 0,05 до 0,1 А/см²) образуют кривую с наклоном, близким к 0,12 и по абсолютной величине лежащую лишь на 0,1 V ниже кривой, полученной нами. При меньших плотностях тока у Тафеля и у некоторых других авторов имела место деполяризация электрода.

В заключение считаем долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Выводы

1. Измерено перенапряжение водорода на чистом свинце с гладкой поверхностью. Полученные данные резко отличаются от данных, имеющихся в литературе. Расхождение это объяснено различием состояния поверхности свинцового электрода. Перенапряжение на чистом свинце оказалось выше, чем на всех измеренных до сих пор металлах, в частности выше, чем на ртути.

2. Найдено, что перенапряжение не зависит от концентрации серной кислоты (измерения производились в интервале концентрации от 0,01 до 8 N).

3. Указан способ получения гладкой поверхности свинца.

4. Приведены данные, указывающие на влияние адсорбированного сульфата свинца на перенапряжение водорода на свинце.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
21 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Tafel, Z. phys. Chem., **50**, 641, 1905; Glasston, J. Chem. Soc. (London), **123**, 2926, 1923; **125**, 250, 2414, 1924; Caplan a. Eisemann, 1923 и др.
2. Baars, Handb. all. ch., **8**, 109, 1931.
3. Erdey-Gruz u. Wick, Z. phys. Chem., **162**, 53, 1932.
4. Frumkin, Z. phys. Chem., **16**, 121, 1933; Фрумкин, Журн. физич. химии, **10**, 568, 1937; Левина и Заринский, Acta Physicochimica, **6**, 502, 1937.
5. Кабанов и Юдкевич, Журн. физич. химии (в печати).
6. Lewina u. Sarinsky, Acta Physicochimica, **6**, 491, 1937.
7. Glasston, J. Chem. Soc., **125**, 2414, 1924.
8. Городецкая и Кабанов, Журн. физич. химии, **4**, 529, 1933.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ В НЕВОДНОМ РАСТВОРЕ I. КАПИЛЛЯРНОАКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КАТИОНЫ В МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ

А. Муртазаев и М. Абрамов

Данные об исследовании электрокапиллярных явлений в неводных растворах чрезвычайно немногочисленны. Большинство из этих исследований носит лишь качественный характер. Так, Пашен¹ определял значение потенциала ртути в максимуме электрокапиллярной кривой в спиртовом растворе KJ. В работе Гуи² приведены значения величины поверхностного натяжения ртути в максимуме электрокапиллярной кривой для ряда неводных растворителей. Рубель³ исследовал качественно зависимость между поверхностным натяжением ртути и поляризацией в эфире и бензоле. Ньюберн⁴ измерял электрокапиллярные кривые спиртовых растворов некоторых солей в области максимума. Более или менее полные кривые в различных неводных растворителях были получены А. Н. Фрумкиным⁵.

Все измерения цитированных выше авторов относятся к растворам, содержащим неактивный электролит, или же к электролитам с активным анионом. Совершенно отсутствуют в литературе данные относительно электрокапиллярных кривых в неводных растворах, содержащих электролит с активным катионом. Электрокапиллярные

кривые с органическими основаниями, типа $N(R)_4 \frac{1}{2} H_2SO_4$ и $N(R)_4 X$, содержащие активный катион, были получены Гуи⁶ для водных растворов. Как показал Гуи, все эти соли дают значительное понижение поверхностного натяжения вдоль всей нисходящей ветви электрокапиллярной кривой.

Ввиду интереса, который представляет вопрос о поведении активных катионов в неводных растворах для теории электрокапиллярных явлений, нами были предприняты измерения электрокапиллярных кривых в метиловом спирте. Были взяты $N(CH_3)_4 J$; $N(CH_3)_4 Br$ и $N(CH_3)_4 Cl$. Для сравнения был взят NH_4NO_3 . Мы остановились на метиловом спирте, так как в нем относительно лучше, чем в других растворителях, растворяются выбранные нами электролиты.

Экспериментальная часть

Установка для измерения электрокапиллярной кривой ртути в метиловом спирте ничем не отличалась от обычной установки для измерения электрокапиллярной кривой в водном растворе (электрометр типа Гуи)¹. В качестве неполяризуемого электрода, вместо нормального каломельного электрода для водных растворов, был взят посеребренный серебряный электрод, опущенный в 0,1N раствор $AgNO_3$ в метиловом спирте. Серебряная пластинка для электрода была фирмы Кальбаум. Метиловый спирт Кальбаум предварительно был высушен над CaO и затем фракционирован в условиях, устраняющих доступ влаги. Очищенный таким образом препарат кипел при 63° при 720 мм. Ртуть очищалась промывкой в растворе азотной кислоты и последующей перегонкой.

Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Для сравнения были измерены электрокапиллярные кривые теми же веществами при тех же концентрациях в водном растворе против нормального каломельного электрода.

Таблица 1

Электрокапиллярные кривые ртути в CH_3OH в присутствии $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$; $t=16^\circ$. Значения φ^1 отнесены к Ag в $0,1N \text{ AgNO}_3$

φ	Поверхностное натяжение в дин/см			
	$0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3$	$0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0,02 \text{ мол. } \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$	$0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0,3 \text{ мол. } \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	$0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + \text{насыщ. } \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$
0,2	321,2	—	—	—
0,4	358,5	—	—	—
0,5	371,5	—	—	—
0,6	379,8	—	—	—
0,7	383,6	—	—	—
0,8	385,9	—	—	377,6
1,0	389,8	363,8	335,7	382,8
1,1	387,3	377,5	360,0	380,6
1,2	383,3	379,1	368,4	378,3
1,4	372,2	370,7	363,8	367,6
1,6	360,0	357,0	345,6	351,7
1,8	343,3	337,9	324,3	331,6

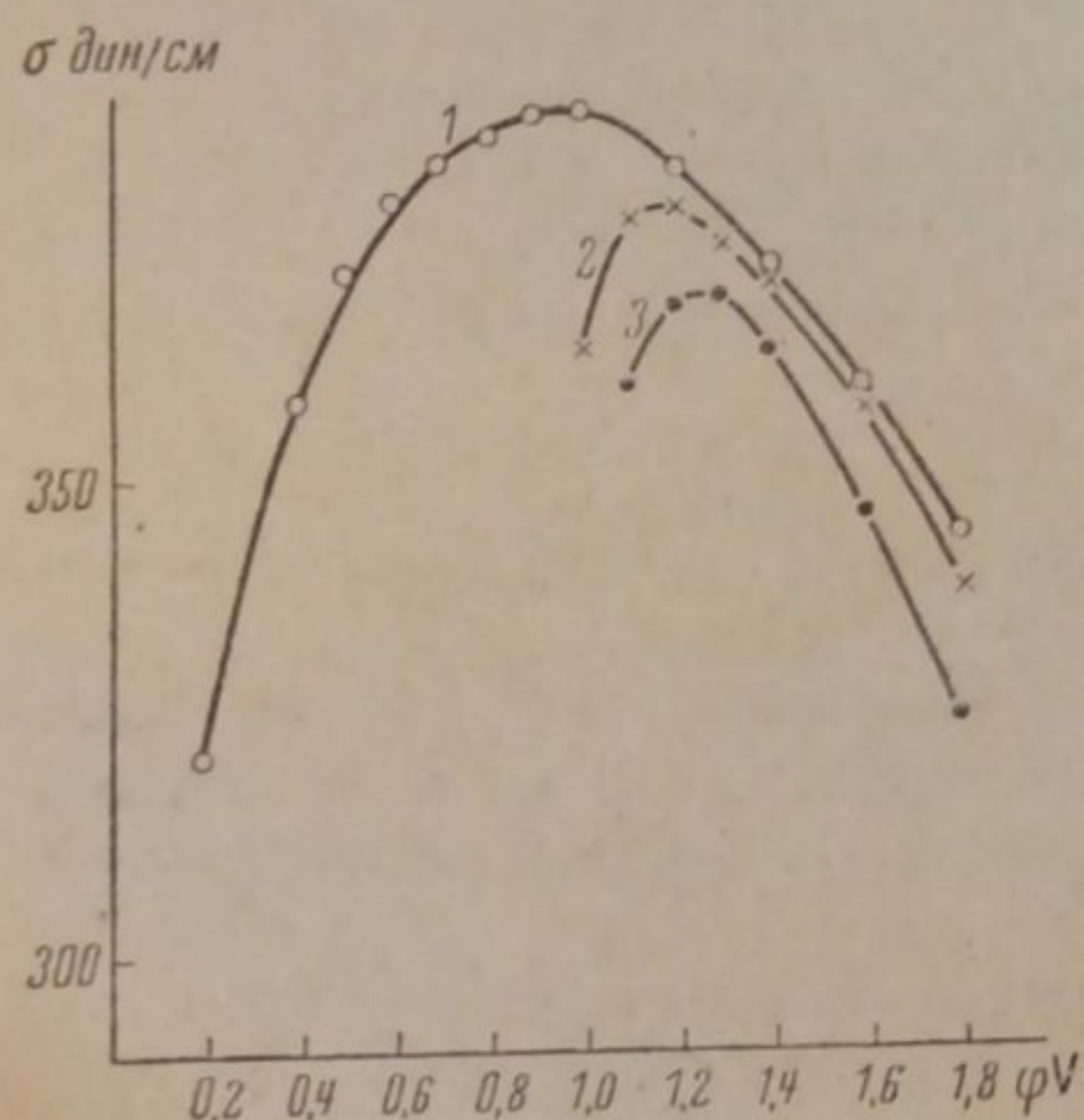


Рис. 1. Электрокапиллярная кривая ртути в CH_3OH : 1— $0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3$; 2— $0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0,02 \text{ мол. } \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$; 3— $0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0,3 \text{ мол. } \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$

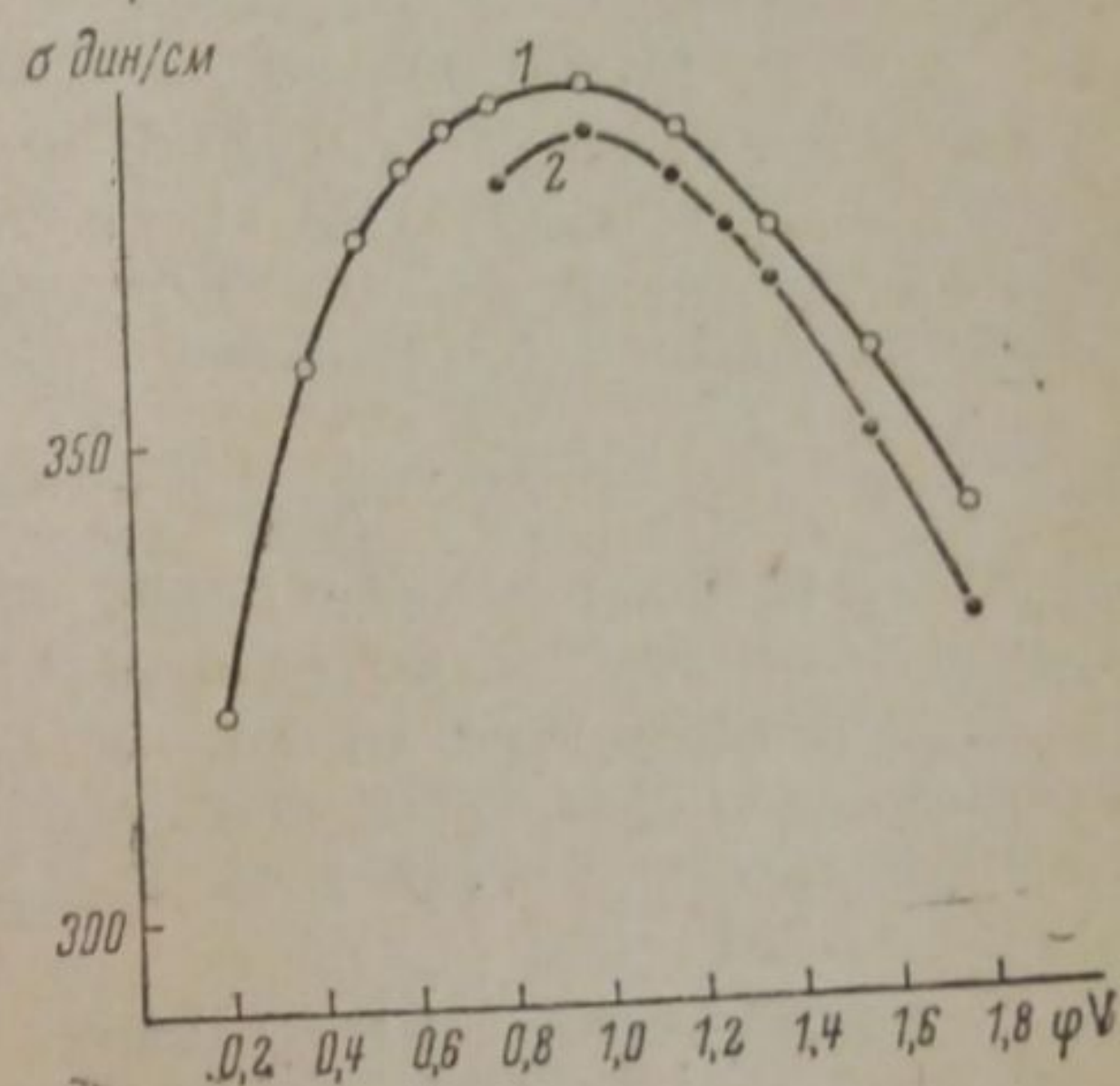


Рис. 2. Электрокапиллярная кривая ртути в CH_3OH : 1— $0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3$; 2— $0,1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + \text{насыщ. } \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$

Полученные значения приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Как видно из рис. 1 и 3, органические активные катионы понижают поверхностное натяжение вдоль всей нисходящей ветви электрокапиллярной кривой в неводном растворе так же, как и в водном растворе.

В то время как при данной концентрации $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ вызывает примерно одинаковое понижение поверхностного натяжения ртути в воде и спирте, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ вызывает значительно большее понижение поверхностного натяжения в водном растворе, чем в спиртовом.

¹) φ —катодная поляризация (в вольтах) против серебряного электрода.

Таблица 2

Электрокапиллярная кривая ртути в водном растворе в присутствии $N(CH_3)_4J$ и $N(C_2H_5)_4J$; $t = 16^\circ$. Значения φ отнесены к нормальному каломельному электроду

φ	Поверхностное натяжение в дин/см		
	0,1N NH_4NO_3	0,1N NH_4NO_3 + +0,02 мол. $N(CH_3)_4J$	0,1N NH_4NO_3 + +0,3 мол. $N(C_2H_5)_4J$
0,2	408,0	—	—
0,4	423,2	376,03	317,4
0,5	427,0	—	—
0,6	424,7	409,5	—
0,7	421,7	413,3	372,2
0,8	416,4	411,0	378,3
1,0	399,6	394,3	377,5
1,2	375,7	369,9	362,3
1,4	345,6	339,5	337,9
1,6	309,8	304,5	311,3

Аналогично водному раствору растворы $N(CH_3)_4J$ и $N(C_2H_5)_4J$ в спирте дают сильное понижение и вдоль восходящей ветви электрокапиллярной кривой, тогда как раствор $N(CH_3)_3HCl$, содержащий мало активный анион, дает незначительное понижение.

Выводы

1. Измерены электрокапиллярные кривые с органическими активными катионами в метиловом спирте.
2. Найдено, что влияние катионов в метиловом спирте на электрокапиллярную кривую ртути имеет тот же характер, что и в водном растворе. Активность $N(C_2H_5)_4J$ больше в водном растворе, чем в спиртовом.
3. Кривые указанных веществ в водных растворах при достаточном удалении от максимума сближаются с кривой раствора NH_4NO_3 , в метиловом же спирте сближения кривых не происходит.

Ташкент
Средне-Азиатский государственный
университет
Лаборатория физической химии

Поступило в редакцию
3 августа 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Paschen, Wied. Ann. 40, 44, 1890.
2. Ann. chim. phys. (7), 3, 195, 1894.
3. Ann. chim. phys. (8), 14, 433, 1908.
4. Nüßern, J. chem. Soc. 107, 852, 1915.
5. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
6. Ann. chim. phys. (9), 93, 1906.
7. Ann. chim. phys. (7), 29, 145, 1903.

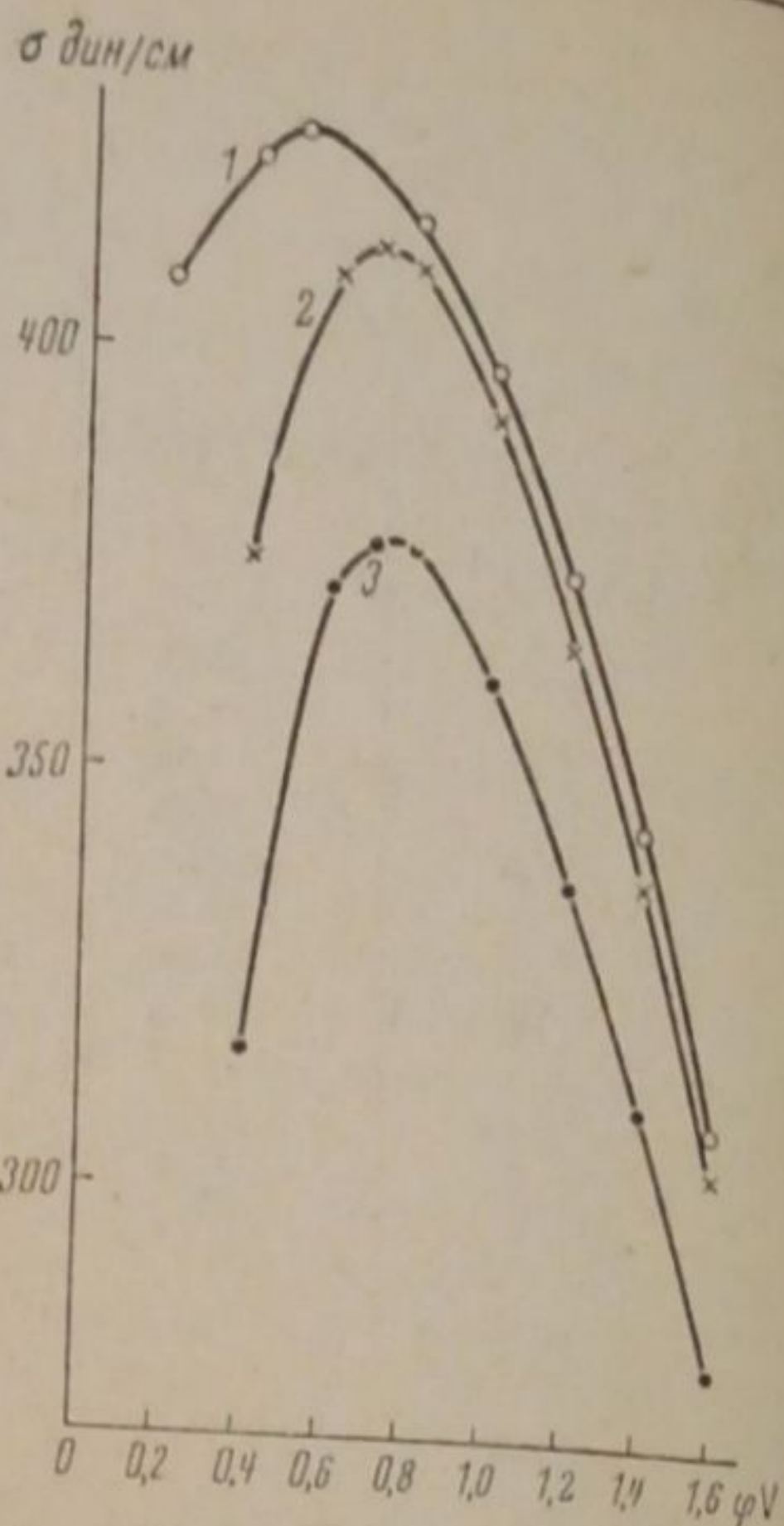


Рис. 3. Электрокапиллярная кривая ртути в водном растворе: 1 — 0,1N NH_4NO_3 ; 2 — 0,1N NH_4NO_3 + 0,02 мол. $N(CH_3)_4J$; 3 — 0,1N NH_4NO_3 + 0,3 мол. $N(C_2H_5)_4J$

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЫ
KCl—MgCl₂ В ОБЛАСТИ ВОЗМОЖНОГО СУЩЕСТВОВАНИЯ
СОЕДИНЕНИЯ (KCl)₂·MgCl₂

А. Щербаков и Б. Марков

Диаграмма плавкости системы, состоящей из хлористого калия и магния, указывает на образование двух соединений между этими компонентами: KCl·MgCl₂ и (KCl)₂·MgCl₂¹. «Размытый», несингулярный максимум на диаграмме плавкости, отвечающий соединению KCl·MgCl₂, характеризует последнее как малоустойчивое, диссоциирующее при плавлении; соединению же (KCl)₂·MgCl₂ соответствует достаточно острый максимум, лежащий в очень узкой области составов. Наличие этих соединений и поведение их в расплаве представляют особенный интерес. Изучение различных свойств этой системы подтверждает это. Так, Машовец и Лундина² наблюдаемую на кривой удельного веса точку перегиба, соответствующую 50 мол. % MgCl₂, объясняют существующим в расплаве соединением KCl·MgCl₂. Аналогичное объяснение дается сингулярной точке, лежащей на кривой вязкости против 50 мол. %³. Полученная Живовым⁴ кривая температурного коэффициента поверхностного натяжения той же системы при 33,7 мол. % имеет ясно выраженный максимум, т. е. нужно предполагать наличие в расплаве молекул (KCl)₂·MgCl₂. Наиболее убедительно подтверждается существование в расплаве соединения (KCl)₂·MgCl₂ работами Карпачева и Стромберга⁵ по вязкости: против 33% изотермы вязкости претерпевают резкий скачок вверх. Изотермы упругости пара, определенные Нарышкиным⁶, дают в области 20—40 мол. % MgCl₂ максимум, сглаживающийся при повышении температуры.

Наконец, при исследовании анодного эффекта на угле в рассматриваемой системе Щербаковым и Юмановой⁷ было установлено, что критическая плотность тока при анодном эффекте при составе 50 и 33,3 мол. % MgCl₂ имеет резкий максимум.

Что касается электропроводности этой системы, то измерения Карпачева и сотрудников⁸, выполненные с целью подтверждения наличия в расплаве соединений KCl·MgCl₂ и (KCl)₂·MgCl₂, не позволили сделать определенных заключений. Высказанное Кудрявцевой⁹, а затем Антипиным¹⁰ утверждение о том, что иногда из изотерм электропроводности не могут быть сделаны какие-либо выводы о комплексообразовании в расплаве, не имеет под собой достаточных оснований.

Вероятно, причина отсутствия экстремальных точек на изотермах электропроводности, отвечающих определенным соединениям, кроется в самом способе измерений. Б. Стеляни¹¹ показал связь между комплексообразованием в расплаве и электропроводностью. «Кривая электропроводности при составах бората, которые соответствуют измеренным термическим анализом¹² «химическим соединениям» Na₂O·2B₂O₃, Na₂O·3B₂O₃, Na₂O·4B₂O₃, показывает прерывистость с характерным минимумом». Описанным способом¹³ нами выполнены измерения электропроводности расплавленной системы KCl, MgCl₂ в узкой области составов с целью показать по ходу

изотерм электропроводности существование в расплаве соединения $(\text{KCl})_2 \cdot \text{MgCl}_2$ в той или иной форме.

Результаты опытов и их обсуждение

Область составов, в которых производились измерения электропроводности, лежала между 27 и 37 мол. % хлористого магния. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1.

Общей особенностью изотерм электропроводности является наличие минимума против 33—34 мол. % MgCl_2 , которое может быть объяснено комплексобразованием; с повышением температуры изгиб сглаживается, видимо, из-за разрушения существующих соединений.

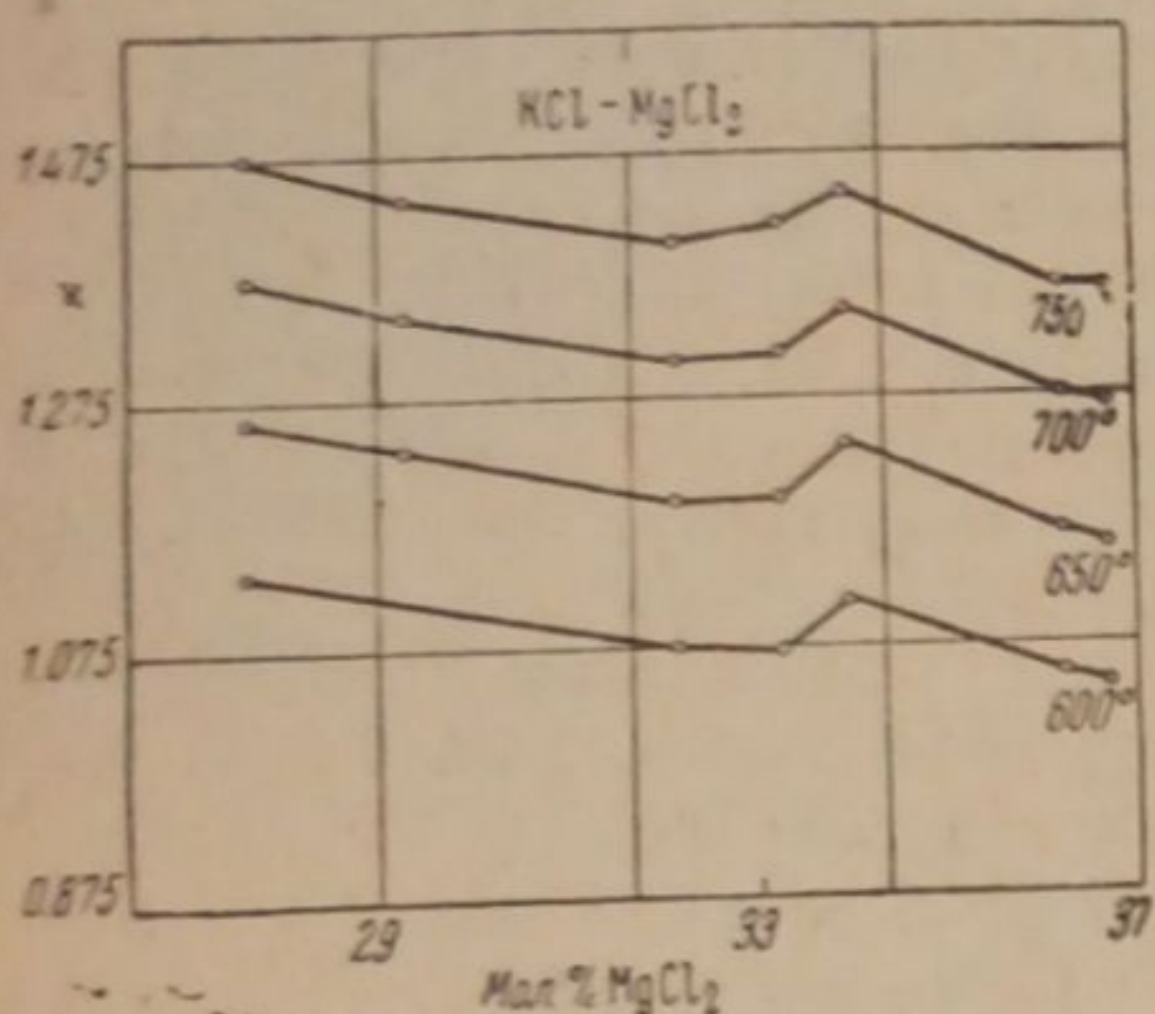


Рис. 1

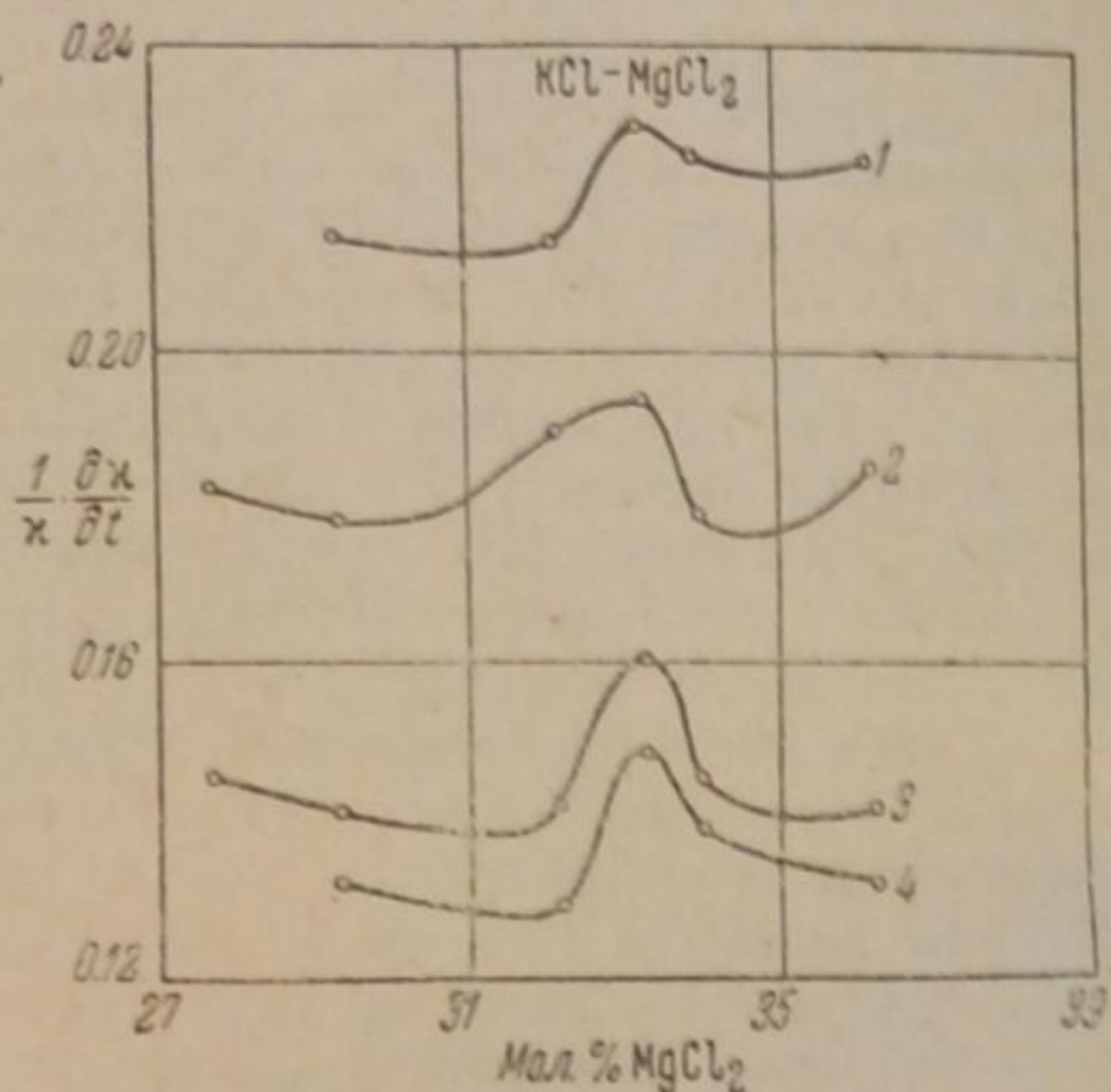
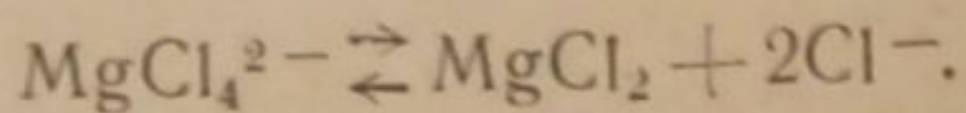


Рис. 2

Аналогичные выводы следуют из изменения температурного коэффициента электропроводности (рис. 2, где кривая 1 относится к 600—650, 2 — к 650—700, 3 — к 700—750, 4 — к 750—800): максимум при 33,3 мол. % MgCl_2 указывает на существование в расплаве ранее предполагаемого и подтвержденного соединения $(\text{KCl})_2 \cdot \text{MgCl}_2$.

Из характера изменения кривой температурного коэффициента с температурой вытекает, что выше 700° наступает значительный распад этого соединения, т. е. происходит сдвиг в правую сторону равновесия:



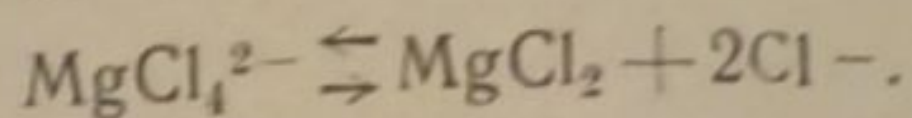
На возможность существования в расплаве иона MgCl_4^{2-} , возникающего при диссоциации соединения $(\text{KCl})_2 \cdot \text{MgCl}_2$, ранее было указано Т. А. Абрамовым¹⁴. Окончательное суждение, вероятно, можно будет сделать после изучения чисел переноса в этом узком интервале составов.

Аналитические определения производились Е. Головановой, которой авторы выражают глубокую благодарность.

Выводы

1. Произведено измерение электропроводности двойной системы $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ в интервале от 27 до 37 мол. % MgCl_2 .
2. Наблюдаемый перегиб на изотермах электропроводности и максимум температурного коэффициента против 33—34 мол. % MgCl_2

связывается с существованием в расплаве соединения $(\text{KCl})_2 \cdot \text{MgCl}_2$. В указанной области с повышением температуры предполагается сдвиг вправо равновесия



Свердловск
УНИХИМ
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
17 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. Менде, Z. anorg. u. allg. Chem., 72, 162, 1911.
2. Машовец и Лундина, «Ниссальюминий», 10, 1, 1935.
3. Беренблит, Труды ВАМИ, 14, 25, 1937.
4. В. Живов, Труды ВАМИ, 14, 37, 1937.
5. Карпачев и Стромберг, Журн. общ. химии, 5, 5, 625, 1935.
6. И. Нарышкин, Отчет Ленингр. индустр. ин-та, 1935.
7. И. Щербаков, Л. Юманова и А. Селянский, Отчет УНИХИМ за 1935 г. «Анодный эффект при электролизе карналлита».
8. Карпачев, Стромберг и Полторацкая, Журн. общ. химии, 5, 2, 189, 1935.
9. В. Кузнецова, Журн. физич. химии, 6, 975, 1935.
10. П. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, 104, 1937.
11. В. Stålhanе, Z. Elektrochem., 36, 404, 1936.
12. А. Рапатагефф, Z. anorg. u. allg. Chem., 89, 383, 1914.
13. А. Щербаков и Б. Марков, Журн. физич. химии, 13, 5, 1939.
14. Г. Абрамов, Металлург, 8, 109, 1935.