

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТОВ НА ОРГАНИЧЕСКИХ АДсорбЕНТАХ

Б. А. Талмуд и Д. Л. Талмуд

Представления об ориентировке молекул в поверхностном слое, особенно детально развитые Лангмюром<sup>1</sup>, оказались очень плодотворными. Естественно было предположить, что и реактивность молекул в адсорбционном слое будет зависеть от ориентирующего влияния адсорбента.

Первое экспериментальное исследование влияния ориентировки на реактивность адсорбированных молекул было произведено Кройтом и Ван-Дуином<sup>2</sup>. Они показали, что в ряде случаев происходит замедление реакции при адсорбции на активированном угле, в других случаях — ускорение.

Органические адсорбенты с определенной ориентировкой молекул в поверхностном слое были недавно приготовлены и изучены нами совместно с П. В. Афанасьевым<sup>3,4</sup>.

Из пальмитиновой кислоты были получены адсорбенты двух родов: 1) „необращенный“ адсорбент, в поверхностном слое которого молекулы пальмитиновой кислоты ориентированы так, что наружу обращены углеводородные цепи, и 2) „обращенные“ адсорбенты, в поверхностном слое которых молекулы пальмитиновой кислоты ориентированы так, что карбоксильные группы обращены наружу. Измерения адсорбции сухого газообразного аммиака и других газов показали, что активность „обращенного“ адсорбента примерно в 100 раз больше активности „необращенного“ адсорбента при одинаковой удельной поверхности.

Каталитическая активность „обращенных“ и „необращенных“ адсорбентов была изучена на сравнительно простой реакции присоединения брома к этилену.

Известно, что каталитическое действие твердой поверхности для какой-нибудь определенной химической реакции, не идущей самопроизвольно, зависит от того, на какой именно поверхности происходит соприкосновение реагирующих компонентов. Нориш<sup>5</sup> нашел, что если стекло, хорошо катализирующее присоединение брома к этилену, покрыть парафином, то реакция практически останавливается. Цетиловый спирт, нанесенный на стекло, наполовину замедляет реакцию, а стеариновая кислота — ускоряет ее почти в 2 раза по сравнению со стеклом. В четырех сериях экспериментов средние константы скорости реакции на различных поверхностях были следующие:

Стеариновая кислота . . . . .	0,086
Стекло . . . . .	0,051
Цетиловый алкоголь . . . . .	0,027
Парафин . . . . .	0,003

В парафинированном сосуде медленной реакции предшествует период индукции, в течение которого не происходит никакого взаимодействия. Это отчетливо свидетельствует о том, что взаимодействие между этиленом и бромом прототируется полярным катализатором.

В качестве катализатора реакции присоединения брома к этилену нами была изучена „обращенная“ пальмитиновая кислота. Опыты производились в установке, изображенной на рис. 1.

Сосуд *a*, в котором находился перегнанный и высушенный бром, соединялся с эвакуированным сосудом *A*, объем которого был известен. В сосуд *B*, предварительно эвакуированный, объем которого также известен, впускался тщательно высушенный этилен. Количество этилена определялось по давлению, измеряемому ртутным манометром, соединенным с сосудом *B*. Бром из сосуда *A* впускался в эвакуированный реакционный сосуд *B*, причем количество впущенного из сосуда *A* брома было пропорционально отношению объемов обоих сосудов. Начало опыта заключалось в том, что оба крана, ведущие от сосуда *B* к сосуду *B*, открывались и после впуска этилена, очень быстро благодаря широким соединительным трубкам, сразу закрывались, и начинался отсчет скорости реакции. Скорость реакции измерялась по падению давления в реакционном сосуде вследствие образования жидкого продукта реакции — бромистого этилена. Падение давления регистрировалось манометром, наполненным  $\alpha$ -бромнафталином.

Для определения каталитической активности „обращенного“ адсорбента небольшое количество (0,01—0,03 г) высушенной в вакууме „обращенной“ пальмитиновой кислоты вводилось перед опытом в сосуд *B*, покрытый изнутри парафином.

Во всех случаях было обнаружено несомненное ускорение реакции от прибавления „обращенного“ адсорбента, причем ускорение реакции превышало то ускорение, которое наблюдается при покрытии сосуда слоем „необращенной“ жирной кислоты.

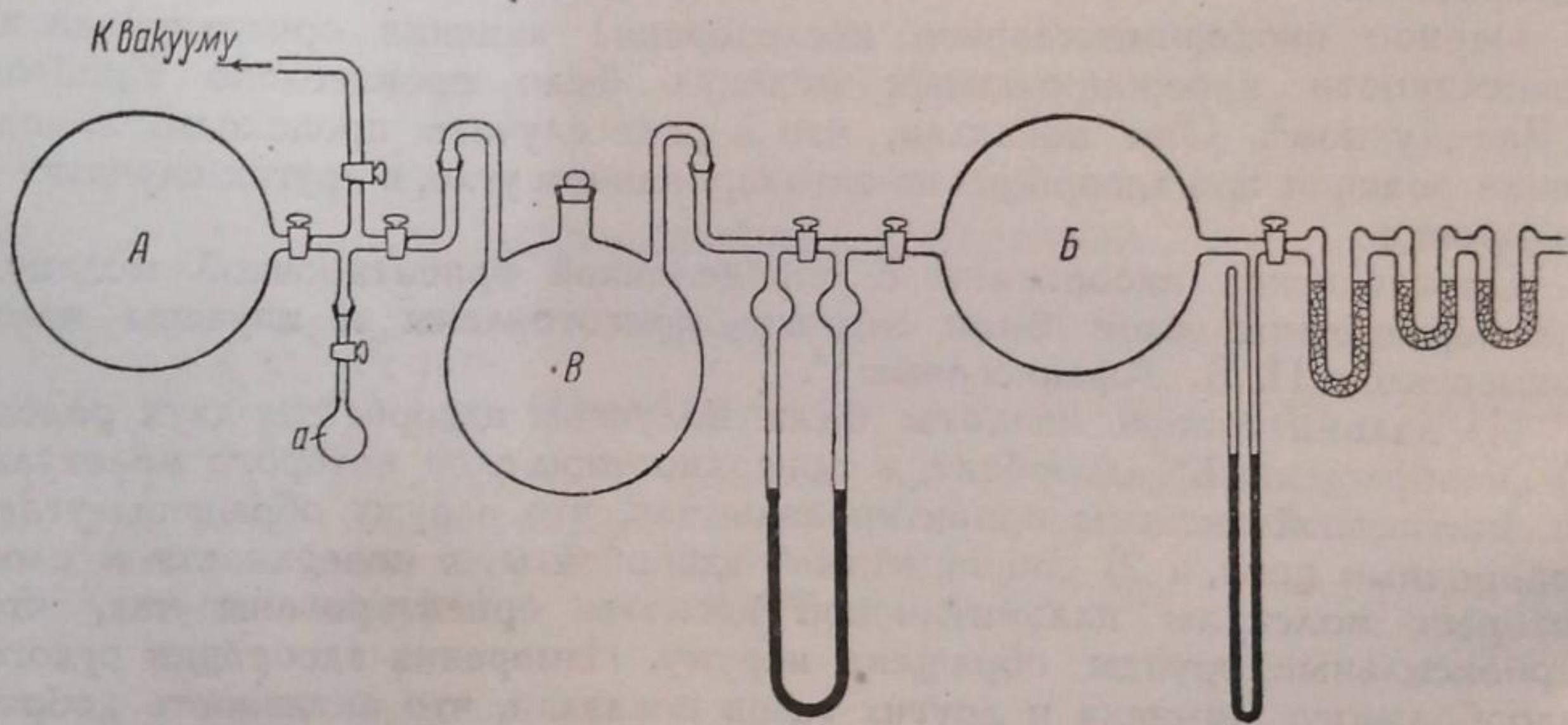


Рис. 1.

К сожалению, количественная интерпретация полученных результатов сильно затруднена неопределенностью некоторых условий опыта. Так, например, площадь распределения вносимого в сосуд „обращенного“ адсорбента не только трудно воспроизводима, но почти не может быть измерена со сколько-нибудь заметной точностью. Кроме того, в присутствии катализатора реакция протекает настолько быстро, что малейшие изменения условий впуска реагирующих газов вызывают резкие колебания в величине ускорения реакции.

Тем не менее увеличение скорости реакции в присутствии „обращенного“ адсорбента может считаться установленным. На рис. 2 нанесены кривые кинетики реакции присоединения брома к этилену в отсутствии катализатора и в присутствии „необращенной“ и „обращенной“ пальмитиновой кислоты: мы видим отчетливый рост скорости с переходом от одного вида адсорбента к другому.

В отношении каталитического действия, проявляемого ферментом, общеизвестно, что в некоторых случаях активность сохраняется в адсорбированном состоянии, в других случаях исчезает. Первый опыт адсорбции фермента был сделан Брюкке<sup>6</sup>, адсорбирующим пепсин на фосфате кальция, холестерине и элюировавшим затем фермент водным раствором фосфорной кислоты, а в случае холестерина — эфиром. Хотя в последние годы способ адсорбции фермента иногда применялся для разделения и обогащения ферментов, прошло все же 50 лет прежде, чем он превратился в разработанный, широко применяемый научный метод. Этому в особенности способствовали исследования Михаэлиса<sup>7</sup> и Эренрайха, показавшие, что адсорбируемость фермента находится в связи с электрическим зарядом адсорбента. В трудах Вильштеттера<sup>8</sup> и его сотрудни-

ков были систематически и детально изучены неорганические и органические адсорбенты и разнообразные методы элюирования.

Не подлежит сомнению, что сохранение активности в адсорбированном состоянии или исчезновение ее связаны с изменением ориентировки фермента на адсорбенте. В тех случаях, когда простетическая группа фермента непосредственно связана с поверхностью адсорбента — фермент инактивируется. Разрушение этой связи, достигаемое элюированием, может восстановить активность фермента и обратно: адсорбируя фермент на адсорбенте определенного химического состава с определенной ориентировкой молекул в поверхностном слое адсорбента, можно сделать некоторые заключения относительно характера простетической группы фермента, в зависимости от того, сохраняется ли после адсорбции активность фермента или нет.

Так, например, липаза частично активна, когда адсорбируется на каолине или окиси алюминия, но совершенно неактивна при адсорбции на тристеарине или холестерине<sup>9</sup>. Активность липазы восстанавливается полностью при элюировании. Заслуживает внимания также то обстоятельство, что тристеарин как адсорбент очень близок к парафину и тем не менее, повидимому, связывает простетическую группу липазы.

Очень интересны недавние опыты Лангмюра и Шефера<sup>10</sup> адсорбции пепсина и уреазы на монослоях стеарата бария, перенесенных на твердую пластинку. Хотя поверхность стеарата бария подвергалась сложной обработке, все же с полной очевидностью показано, что при адсорбции уреазы на гидрофильной поверхности активность исчезает; при адсорбции же на гидрофобной поверхности активность сохраняется. Что же касается пепсина, то его активность в некоторых случаях возрастала в несколько раз.

Все описанные ниже опыты произведены были с пепсином (Кальбаум 6 DAB) и кристаллической уреазой, выделенной нами из соевых бобов (*Canavalia ensiformis*) по методу Самнера<sup>11</sup>. В качестве адсорбентов применялись пальмитиновая кислота и цетиловый амин. „Обращенная“ пальмитиновая кислота получалась путем осаждения соляной кислотой водного раствора пальмитиновокислого калия.

„Обращенный“ цетиловый амин получался действием водной щелочи на спиртовый раствор солянокислого цетиламина и последующим отмыванием водой, освобожденной от углекислоты.

Измерение каталитической активности адсорбированного пепсина производилось следующим образом. Сперва приготавливался 1% водный раствор пепсина. Активность этого раствора определялась по Глоссу<sup>12</sup>. Для этого был выделен казеин по Гаммарстену и приготовлен раствор 1 г казеина в 16 см<sup>3</sup> 25% HCl, который при нагревании разбавлялся до 1 л. В ряд пробирок, содержащих равные объемы раствора казеина, прибавлялись различные количества раствора пепсина и после нагревания в течение 15 мин. при 38° С в каждую пробирку добавлялось несколько капель 20% раствора уксуснокислого натрия. Минимальное количество пепсина, вызывавшее полное переваривание казеина в 10 см<sup>3</sup> раствора и не дававшее поэтому помутнения с уксуснокислым натрием, было равно 0,6 см<sup>3</sup> раствора пепсина и принималось за единицу активности пепсина.

Затем снималась изотерма адсорбции пепсина на „обращенной“ пальмитиновой кислоте. Адсорбция производилась в видоизмененном приборчике Каутского и Блинова<sup>13</sup>. В колбочку помещали навеску „обращенной“ пальмитиновой кислоты и прибавляли раствор пепсина определенной концентрации. Колбочку помещали в термостат, в котором поддерживалась температура 18° С. Через отводную трубку, закрытую снизу стеклянным фильтром, продували воздух, что заменяло встряхивание. Спустя час, воздух присоединяли к трубке В, соединенной со шлифом, и часть раствора сквозь фильтрующую пластинку выжимали в пространство А, снабженное шлифом. Из этого пространства пипет-

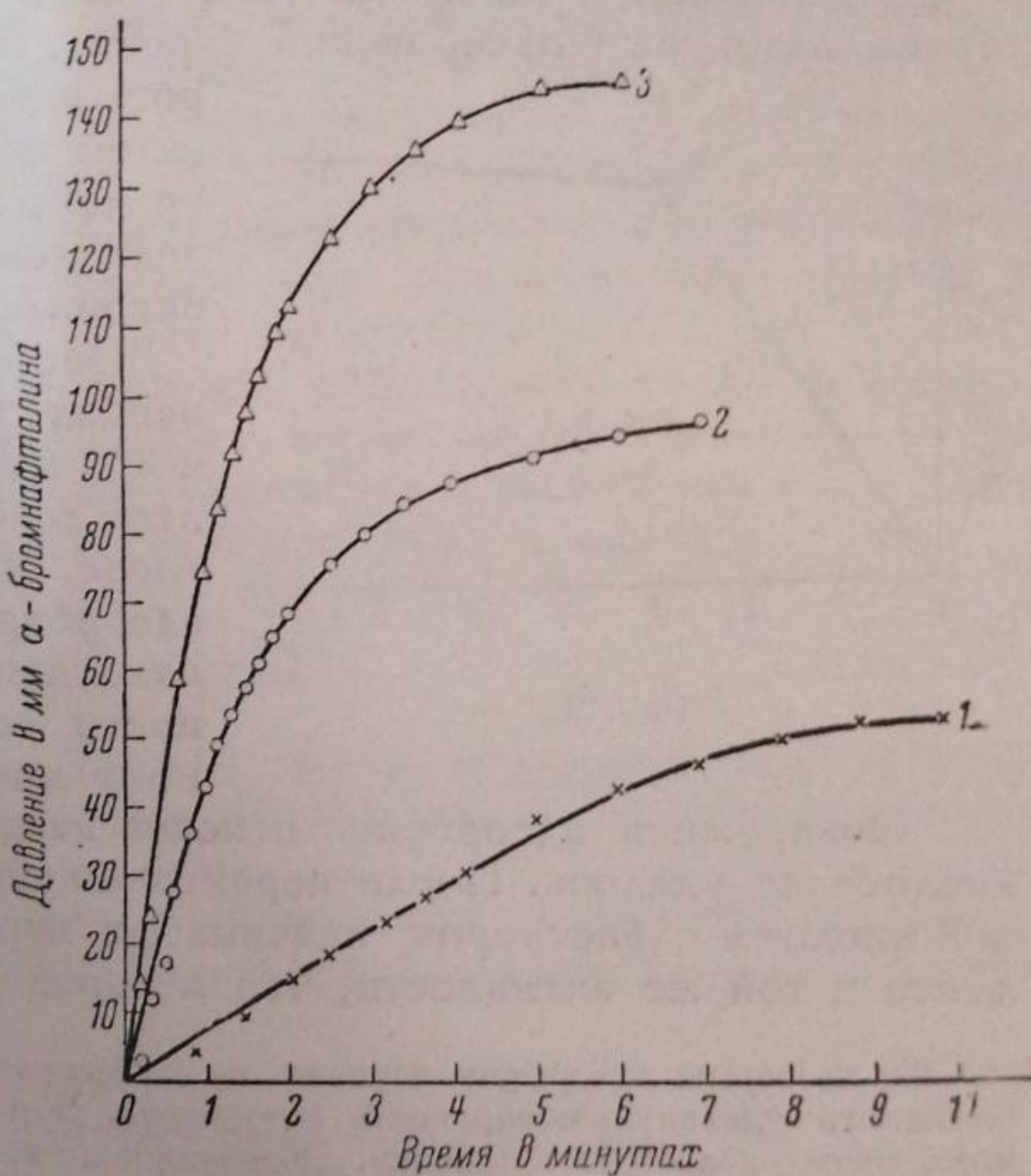


Рис. 2. 1 — без катализатора (парафиновая поверхность); 2 — пальмитиновая кислота; 3 — „обращенная“ пальмитиновая кислота.

кой брали для анализа определенный объем раствора. После этого в колбочку добавляли недостающий объем пепсина такой концентрации, которая необходима для снятия следующей точки кривой.

Анализ раствора производился двумя способами. Первый способ заключался в определении изменения активности пепсина по Глоссу. Но так как изменение активности могло быть вызвано не только адсорбцией пепсина, но и инактивированием его по тем или иным причинам, мы применяли одновременно второй способ, заключающийся в определении постоянного веса сухого вещества, остающегося после выпаривания определенного объема раствора на водяной бане.

Полученная таким образом изотерма адсорбции пепсина на „обращенной“ пальмитиновой кислоте изображена на рис. 3. На абсциссе отложена концентрация  $C$  пепсина в процентах, на ординате  $\frac{x}{m}$ , т. е. количество адсорбированного пепсина в граммах на 1 г „обращенной“ пальмитиновой кислоты.

Никакого инактивирования пепсина, остающегося в растворе после адсорбции, не наблюдалось.

„Обращенная“ пальмитиновая кислота после адсорбции пепсина отсасывалась на бюхнеровской воронке, и 1 г ее смешивался с раствором казеина (объем смеси 100 см<sup>3</sup>), затем вся смесь в течение 15 мин. нагревалась при температуре 38° С и определялась активность адсорбированного пепсина.

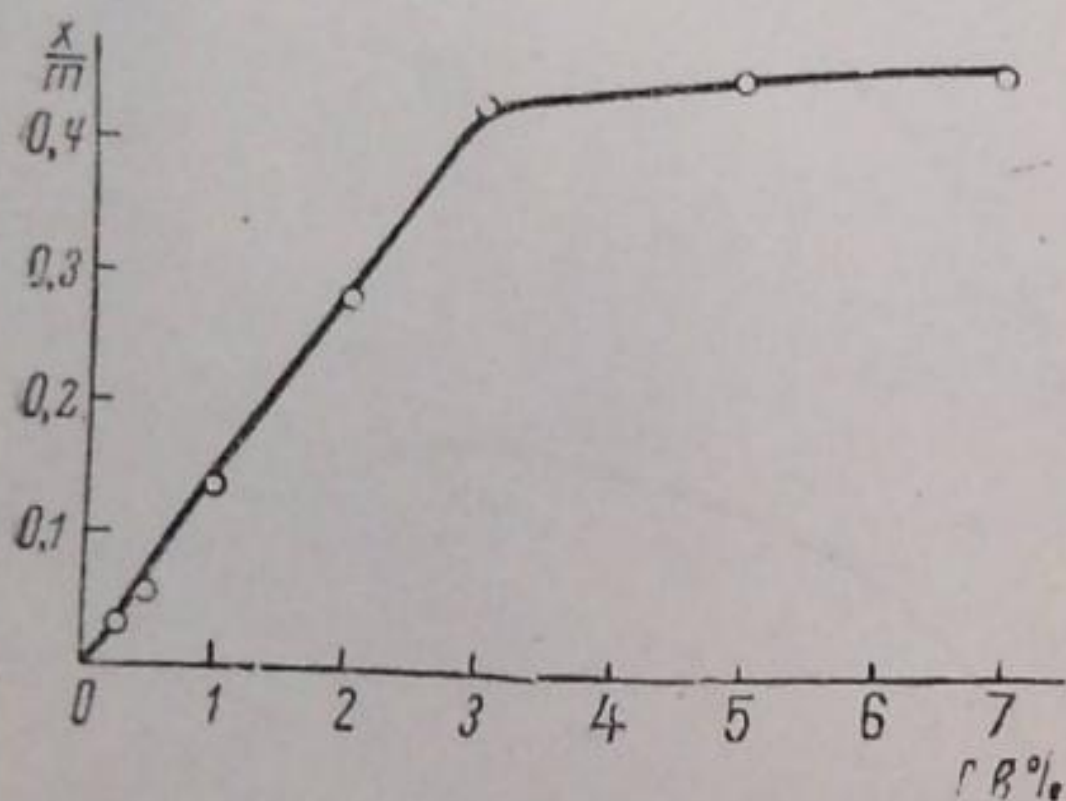


Рис. 3.

Особым опытом было доказано, что пепсин не десорбируется с „обращенной“ пальмитиновой кислотой, благодаря действию соляной кислоты в растворе казеина. Активность пепсина, адсорбированного на „обращенной“ пальмитиновой кислоте, оказалась в точности соответствующей адсорбированному количеству.

Обнаружить адсорбцию пепсина на „необращенной“ пальмитиновой кислоте не удалось. После перемешивания „необращенной“ пальмитиновой кислоты с раствором пепсина фильтрат содержал столько же фермента и той же активности, что и перед адсорбцией.

Из изотермы адсорбции пепсина на „обращенной“ пальмитиновой кислоте можно вычислить удельную поверхность адсорбента. При насыщении кривой на 1 г адсорбента приходится около 0,40 г пепсина. Молекулярный вес пепсина — 35 000<sup>14</sup>. Следовательно, число молекул пепсина, адсорбированных на 1 г адсорбента, равно  $6,9 \cdot 10^{18}$ . Так как поверхность, занимаемая одной молекулой пепсина (диаметр = 43,4 Å), равна 1478 Å<sup>2</sup>, то удельная поверхность адсорбента равна  $6,9 \cdot 10^{18} \times 1478 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 1,02 \cdot 10^6 \text{ см}^2$ . Если бы вся „обращенная“ пальмитиновая кислота образовала монослой, то общая поверхность их равнялась бы числу молекул кислоты в 1 г, помноженному на площадь одной молекулы  $2,34 \cdot 10^{21} \cdot 20 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 4,7 \cdot 10^6 \text{ см}^2$ .

Опыты адсорбции пепсина на „обращенном“ цетилаmine оказались гораздо более сложными и труднее объяснимыми. После встряхивания „обращенного“ цетиламина с раствором пепсина в фильтрате не удается установить убыли пепсина по весу. Но раствор пепсина после контакта с „обращенным“ амином теряет нацело пептическую активность. Это вызывается, по видимому, частичной растворимостью амина и адсорбцией его на протетических группах фермента.

Опыты с выделенной кристаллической уреазой ставились на „обращенной“ и „необращенной“ пальмитиновой кислоте. Активность уреазы определялась колориметрически по количеству выделяющихся ионов аммония из 3% раствора мочевины в смеси с фосфатным буфером, pH которого равняется 6,1. В течение 15 мин. при 20° С из 1 см<sup>3</sup> указан-

ного раствора  $1 \text{ см}^3$  исходного раствора уреазы выделял  $0,003 \text{ г NH}_4$ . Встряхивание раствора уреазы с „обращенной“ пальмитиновой кислотой вызывало настолько полную адсорбцию уреазы, что в фильтрате не удавалось колориметрически обнаружить измеримые количества фермента. Осадок же „обращенной“ пальмитиновой кислоты, адсорбировавшей уреазу, после прибавления  $1 \text{ см}^3$  раствора мочевины в фосфатном буфере обнаруживает резкую уреазную активность. Наличие осадка пальмитиновой кислоты служит помехой колориметрическому измерению. Несомненно, однако, что адсорбент сохраняет, по крайней мере,  $\frac{2}{3}$  активности исходного раствора уреазы.

Опыты с „необращенной“ пальмитиновой кислотой оказались сложнее. От определения веса адсорбированной уреазы пришлось отказаться, так как в нашем распоряжении были лишь незначительные количества уреазы, и исходный раствор ее, которым мы пользовались, был очень разбавлен. Фильтрат же после встряхивания „необращенной“ пальмитиновой кислоты с раствором уреазы вовсе не обнаруживал уреазной активности. Это, повидимому, говорит о сильной адсорбции уреазы на „необращенной“ пальмитиновой кислоте. Однако осадок „необращенной“ пальмитиновой кислоты оказался также неактивным. В связи с полной нерастворимостью пальмитиновой кислоты инактивирование ею уреазы нельзя считать вероятным. Единственным объяснением представляется следующее соображение. В то время как при адсорбции уреазы на „обращенной“ пальмитиновой кислоте простетическая группа фермента не связывается адсорбентом, и поэтому сохраняется ее активность, на „необращенной“ пальмитиновой кислоте имеет место обратное явление. В этом случае, по всей видимости, именно простетическая группа связана с поверхностью адсорбента и поэтому инактивируется.

### Выводы

1. Изучена реакция присоединения брома к этилену при действии в качестве катализатора пальмитиновой кислоты с различной ориентировкой молекул в поверхностном слое.
2. Изучена адсорбция пепсина и уреазы на пальмитиновой кислоте и цетилаmine с различной ориентировкой молекул в поверхностном слое.
3. Пепсин сильно адсорбируется лишь на „обращенной“ пальмитиновой кислоте и сохраняет первоначальную активность.
4. Пепсин не адсорбируется на „обращенном“ цетилаmine, а растворы пепсина при этом инактивируются, повидимому, вследствие частичной растворимости цетиламина.
5. Уреазы сильно адсорбируется на „обращенной“ пальмитиновой кислоте и сохраняет  $\frac{2}{3}$  исходной активности.
6. На „необращенной“ пальмитиновой кислоте уреазы, повидимому, также адсорбируется, но полностью теряет свою активность.

Ленинград  
Институт физических и химических  
исследований

Поступило в редакцию  
17 декабря 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, Met. a. Chem. Eng., 15, 469, 1916; J. Amer. Chem. Soc., 39, 1848, 1917.
2. Kruyt u. Van-Duin, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 40, 249, 1921; Van-Duin, 47, 715, 1928; Kruyt, Z. Elektrochem., 35, 539, 1929.
3. П. В. Афанасьев, Б. А. Талмуд и Д. Л. Талмуд, Журнал физич. химии, 8, 6, 883, 1936.

4. В. А. Таамуд и Д. А. Таамуд, Журнал физич. химии, 11, 3, 345, 1938.
  5. Norish, J. Chem. Soc., 123, 3006, 1923.
  6. E. Brücke, Beiträge zur Lehre von der Verdauung. 2. Abt. I. Das Pepsin, Sitzungsbericht d. mathem.-naturwiss. Klasse d. K. Akademie der Wissenschaften, 43, 601, Wien, 1861.
  7. M. Michaelis, Biochem. Z., 7, 488, 1907; M. Michaelis u. M. Ehrenreich, ebend., 10, 283, 1908; Michaelis, eben., 12, 26, 1908.
  8. Willstätter, Untersuchungen über Enzyme, 1 u. 2, 1938.
  9. R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Z. physik. Chem., 125, 133, 1923.
  10. I. Langmuir u. V. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 60, 1351, 1938.
  11. J. Sumner, J. Biol. chem., 69, 435, 1926.
  12. Gloss, Berl. klin. Wochenschr., 13, 643.
  13. H. Kautsky u. G. Blinoff, Z. physik. Chem., A 139, 497, 1928.
  13. Northrop, Erg. d. Enzymf., 1, 302.
-

## ПОГЛОЩЕНИЕ И ДИСПЕРСИЯ ЗВУКА В РАСТВОРЕ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

И. Г. Шапошников и М. А. Леонтович

Как известно, Эйнштейн еще в 1920 г. показал, что при распространении звука в газе, молекулы которого могут диссоциировать, должны иметь место дисперсия и адсорбция звука.

Позднейшими работами было установлено, что аналогичные явления «релаксационной» адсорбции и дисперсии имеют место также в многоатомных газах и жидкостях.

При этом в простейшем случае (когда при распространении звука изменяется только один внутренний параметр) для скорости распространения звука  $V$  и коэффициента поглощения  $\alpha$  получаются выражения:

$$\frac{V_0}{V} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \left( \frac{V_\infty^2}{V_0^2} - 1 \right), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{2V_0} \cdot \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \left( \frac{V_\infty^2}{V_0^2} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $V_0$  — скорость звука при частоте  $\omega$ , равной нулю,  $V_\infty$  — предельное значение скорости при  $\omega = \infty$ ,  $\tau$  — время релаксации.

Случай распространения звука в растворе слабого электролита представляет с точки зрения этих соображений значительный интерес. Для слабых электролитов мы можем применять представления классической теории электролитической диссоциации. Поэтому мы можем сделать вполне определенные высказывания о внутреннем процессе — диссоциации молекул электролита на ионы, происходящем при распространении звука в растворе. Это позволяет выразить  $V_\infty^2 - V_0^2$  через величины, поддающиеся непосредственному измерению, именно через константу диссоциации и ее производные по температуре и давлению.

Таким образом в выражениях для  $\alpha$  и  $V$  остается неизвестным только время релаксации  $\tau$ , зависящее от коэффициента скорости реакции диссоциации молекул электролита на ионы.

Поэтому, если бы удалось экспериментально получить данные, касающиеся поглощения в слабых электролитах, и убедиться, что оно действительно вызывается рассматриваемым нами процессом, то можно было бы из этих опытов определить коэффициент скорости реакции диссоциации. Несколько нам известно, до сих пор не было методов для определения этой величины. Легко видеть также, что ее определение неизбежно должно быть связано с использованием ультразвука, так как нарушение диссоционного равновесия в массе раствора получается при быстрых изменениях давления или температуры.

Теория поглощения дисперсии звука в слабом электролите представляет собой почти непосредственный перенос эйнштейновской теории для газов. Ввиду того, что то обстоятельство, что продукты диссоциации — заряженные ионы, не играет при этих вычислениях никакой роли, результаты применимы к любому раствору, в котором молекулы растворенного вещества могут диссоциировать, и притом степень диссоциации зависит от разведения.

Пусть раствор содержит в единице массы  $n_0$  молей растворителя и  $n$  молей электролита, пусть  $n_1$  — число молей недиссоциированного электролита,  $n_+$  — число молей положительных,  $n_-$  — число молей отрицательных ионов, так что:

$$n_1 = (1 - \xi) n; \quad n_+ = \nu_+ \xi n; \quad n_- = \nu_- \xi n,$$

где  $\xi$  — степень диссоциации,  $\nu_+$  и  $\nu_-$  — числа положительных и отрицательных ионов, а  $\nu_+ + \nu_- = \nu$  — общее число ионов, на которые распадается каждая молекула.

Внутреннее состояние среды (раствора) определяется параметром  $\xi$ . Мы не будем учитывать влияния теплопроводности на распространение звука, поэтому мы должны рассматривать процессы в каждом элементе объема как адиабатические. Предполагая, что амплитуда звука мала, изменения  $\Delta p$ ,  $\Delta \xi$ ,  $\Delta S$  давления, степени диссоциации и энтропии малы, во всех уравнениях задачи мы удерживаем только линейные  $\Delta p$ ,  $\Delta \xi$ ,  $\Delta S$  члены. В силу этого мы можем процесс рассматривать как изэнтропический, поскольку связанное с необратимостью процесса изменение энтропии должно квадратично зависеть от амплитуды звука<sup>2)</sup>.

Как было показано раньше<sup>1, 2)</sup>, предельные значения скорости звука  $V_0^2$  и  $V_\infty^2$  выражаются следующим образом:

$$V_0^2 = -v^2 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\mu, S}, \quad (3)$$

$$V_\infty^2 = -v^2 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi, S}. \quad (4)$$

При этом  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi, S}$  обозначает адиабатическую производную от давления по удельному объему  $v$ , взятую при постоянном  $\xi$  (в нашем случае при постоянной степени диссоциации), а  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\mu, S}$  — адиабатическую производную от равновесного давления, т. е. взятую при условии равенства нулю производной от термодинамического потенциала.

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = 0.$$

Производные  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\mu, S}$  и  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi, S}$  связаны между собой соотношением:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\mu, S} = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi, S} + \left( \frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_{p, S} \left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{\mu, S}. \quad (5)$$

Необходимо теперь выразить разность  $V_\infty^2 - V_0^2$  через величины, которые могут быть получены из независимых измерений.

Принимая во внимание выражения для  $V_\infty^2$  и  $V_0^2$  (3), (4), получаем:

$$\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_\infty^2 V_0^2} = -\frac{1}{v^2} \left( \frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_{p, S} \left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{\mu, S}.$$

Так как „ступенька дисперсии“  $\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2}$  мала, то в знаменателе последнего выражения  $V_\infty^2$  можно заменить на  $V_0^2$ , так что получим:

$$\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2} = -\frac{V_0^2}{v^2} \left( \frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_{p, S} \left( \frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{\mu, S}. \quad (6)$$

1) Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович, ЖЭТФ, 7, 438, 1937.

2) М. Леонтович, ЖЭТФ, 8, 40, 1938 (добавление).



Перейдем теперь к зависимым переменным  $p$ ,  $T$  и  $\xi$  и в соответствии с этим выразим входящие справа производные через производные от термодинамического потенциала  $\Phi = \Phi(p, T, \xi)$ . Мы имеем:

$$\mu = \Phi_{\xi}; \quad S = -\Phi_T; \quad v = \Phi_p, \quad (7)$$

где индексы обозначают частные производные от  $\Phi(p, T, \xi)$ .

Производную  $\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{\mu, S}$  получим как отношение  $\frac{d\xi}{dp}$  при исключении  $\frac{dT}{dp}$  из двух уравнений:

$$\begin{aligned} d\mu = d\Phi_{\xi} &= \Phi_{\xi\xi} d\xi + \Phi_{\xi p} dp + \Phi_{\xi T} dT = 0, \\ -dS = d\Phi_T &= \Phi_{T\xi} d\xi + \Phi_{Tp} dp + \Phi_{TT} dT = 0. \end{aligned}$$

Этим путем находим:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{\mu, S} = -\frac{\Phi_{TT} \Phi_{p\xi} - \Phi_{Tp} \Phi_{\xi T}}{\Phi_{TT} \Phi_{\xi\xi} - \Phi_{\xi T}^2}. \quad (8)$$

Производную  $\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{p, S}$  находим путем исключения  $\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{p, S}$  из уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{p, S} &= \left(\frac{\partial \Phi_p}{\partial \xi}\right)_{p, S} = \Phi_{p\xi} + \Phi_{pT} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{p, S}, \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p, S} &= \left(\frac{\partial \Phi_T}{\partial \xi}\right)_{p, S} = \Phi_{T\xi} + \Phi_{TT} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{p, S} = 0 \end{aligned}$$

и получаем:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{p, S} = \frac{\Phi_{TT} \Phi_{\xi p} - \Phi_{pT} \Phi_{T\xi}}{\Phi_{TT}}. \quad (9)$$

Подставляя (8) и (9) в (6), находим:

$$\frac{V_{\infty}^2 - V_0^2}{V_0^2} = \frac{V_0^2 (\Phi_{TT} \Phi_{\xi p} - \Phi_{pT} \Phi_{\xi T})^2}{v^2 \Phi_{TT} (\Phi_{TT} \Phi_{\xi\xi} - \Phi_{\xi T}^2)}. \quad (10)$$

Принимая во внимание, что

$$\Phi_{TT} = -\frac{C_p}{T}; \quad \Phi_{\xi\xi} = \frac{\partial \mu}{\partial \xi}; \quad \Phi_{T\xi} = \frac{\partial \mu}{\partial T}; \quad \Phi_{p\xi} = \frac{\partial \mu}{\partial p},$$

получаем:

$$\frac{V_{\infty}^2 - V_0^2}{V_0^2} = \frac{V_0^2 \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \cdot \frac{T}{C_p} \right)}{v^2 \left[ \frac{\partial \mu}{\partial \xi} + \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)^2 \right]}. \quad (11)$$

Для разбавленного раствора слабого электролита термодинамический потенциал равен:

$$\Phi = nRT[(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + v\xi \ln \xi + (v - 1)\xi \ln n + \varphi_1 - \xi \ln K] + n_0 \varphi_0,$$

где  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  и  $K$  — функции  $T$  и  $p$ .

$$\text{Отсюда } \mu = \Phi_{\xi} = nRT[v \ln \xi - \ln(1 - \xi) + (v - 1) \ln n - \ln K]; \quad (12)$$

здесь  $K = K(p, T)$  — константа диссоциации в законе разбавления Оствальда:

$$\frac{\xi^v n^{v-1}}{1 - \xi} = K, \quad (13)$$

получающемся из условия равновесия  $\mu = 0$ .

Дифференцируя  $\mu$  по  $\xi$ ,  $p$  и  $T$ , получаем при равновесии ( $\mu = 0$ ):

$$\frac{\partial \mu}{\partial \xi} = nTR \left( \frac{v}{\xi} + \frac{1}{1 - \xi} \right), \quad (14)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = -nRT \frac{\partial \ln K}{\partial p}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{\mu}{T} - nRT \frac{\partial \ln K}{\partial T} = -nRT \frac{\partial \ln K}{\partial T}. \quad (16)$$

В знаменателе выражения (11) член  $\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)^2$  нужно отбросить ввиду того, что его отношение к первому члену  $\frac{\partial \mu}{\partial \xi}$ , как легко убедиться, пользуясь (14) и (16), — порядка  $\frac{n}{n_0}$ . Принимая это во внимание и подставляя (14), (15) и (16) в (11), получаем:

$$\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2} = \frac{V_0^2}{v^2} \frac{nRT \left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} + \frac{\partial \ln K}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial T} \frac{T}{C_p} \right)^2}{\frac{v}{\xi} + \frac{1}{1-\xi}}. \quad (17)$$

В области малых концентраций, когда степень диссоциации очень близка к единице, из (13) имеем:

$$\frac{1}{1-\xi} = \frac{K}{n^{\nu-1}},$$

а член  $\frac{v}{\xi}$  можно откинуть, так что получается такая зависимость от концентрации:

$$\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2} = \frac{n^\nu A}{K}; \quad A = \frac{V_0^2 RT}{v^2} \left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} + \frac{\partial \ln K}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial T} \frac{T}{C_p} \right)^2, \quad (18)$$

где в нашем приближении  $A$  не зависит от  $n$ .

При концентрациях, для которых степень диссоциации мала, имеем:

$$\frac{1}{\xi} = n^{1-\frac{1}{\nu}} K^{-\frac{1}{\nu}},$$

так что

$$\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2} = \frac{n^{\frac{1}{\nu}} K^{\frac{1}{\nu}} A}{v}. \quad (19)$$

При увеличении концентрации величина  $\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{V_0^2}$  таким образом всегда растет, сначала быстро пропорционально  $n^\nu$ , затем медленнее, переходя к пропорциональности  $n^{\frac{1}{\nu}}$ .

Пользуясь (1) и (2), получаем выражение для коэффициента поглощения и дисперсии:

$$a = \frac{An}{2V_0 \left( \frac{v}{\xi} + \frac{1}{1-\xi} \right)} \cdot \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (20)$$

$$\frac{V_0}{V} = 1 - \frac{An}{2 \left( \frac{v}{\xi} + \frac{1}{1-\xi} \right)} \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (21)$$

Время релаксации  $\tau$  зависит от концентрации.

Исследуем более подробно случай бинарного электролита ( $\nu=2$ ).

В этом случае можно допустить, что реакция диссоциации протекает без каких-либо промежуточных звеньев и, следовательно, по уравнению:

$$\frac{dn_1}{dt} = -K_1 n_1 + K_2 n_+ n_- = +K_1 \left( n_1 - \frac{n_+ n_-}{K} \right)$$

или, вводя степень диссоциации:

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = -K_1 \left( 1 + \frac{2n}{K} \xi \right) \Delta\xi,$$

где  $\xi$  — равновесное значение.

Отсюда

$$\tau = \frac{1}{K_1 \left( 1 + \frac{2n\xi}{K} \right)} = \frac{\tau_1}{1 + \frac{2(1-\xi)}{\xi}}.$$

Таким образом при  $\xi = 0$  (большие концентрации)  $\tau = 0$ , при уменьшении концентрации и возрастании  $\xi$ ,  $\tau$  растет до значения  $\tau_1$  при  $\xi = 1$ .

В области квадратичной зависимости поглощения от  $\omega$  ( $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ ) зависимость  $a$  от концентрации в силу (20) определяется величиной:

$$\frac{n\tau}{\frac{2}{\xi} + \frac{1}{1-\xi}} = \frac{K\tau_1}{\left( 2 + \frac{\xi}{1-\xi} \right)^2}.$$

Для малых концентраций, где  $\xi$  близко к единице:

$$a = \frac{A\omega^2 \tau_1 n^2}{2V_0 K}.$$

Для концентраций, где  $\xi \ll 1$ ,  $a$  стремится к постоянному значению:

$$a = \frac{A\omega^2 K\tau}{8V_0}.$$

При больших частотах ( $\omega\tau \gg 1$ )  $a$  пропорционально

$$\frac{n}{\tau \left( \frac{2}{\xi} + \frac{1}{1-\xi} \right)} = \frac{n}{\tau_1} (1 - \xi),$$

и при  $\xi$ , близких к единице:

$$a = \frac{An^2}{2V_0 K\tau_1},$$

при  $\xi$  малых:

$$a = \frac{An}{2V_0 \tau_1}.$$

В заключение нужно заметить, что разобранный здесь процесс поглощения только тогда может быть определен экспериментально, если он перекрывает другие явления, определяющие поглощение в растворах, как, например, эффект инерции ионов, повидимому играющий существенную роль в сильных электролитах<sup>1)</sup>. Нужно в частности отметить в связи с теорией поглощения сильных электролитов, данных Леонтовичем<sup>2)</sup>, что экспериментальные результаты показали, что наблюдаемое поглощение звука в сильных электролитах значительно больше, чем то, которое должно вызываться релаксацией ионных атмосфер. Следует поэтому считать, что другие процессы, например указанные в статье Бажулина, значительно перекрывают влияние этого процесса.

Физический институт Академии Наук  
СССР и  
Физический институт МГУ

Поступило в редакцию  
7 декабря 1938 г.

1) П. А. Бажулин, ДАН, 1938.

2) М. Леонтович, ЖЭТФ, 8, 40, 1938.

## О МАКСИМУМАХ КРИВЫХ ЗАВИСИМОСТИ ТОКА ОТ НАПРЯЖЕНИЯ

*Б. Брунс, А. Фрумкин, Э. Иофа, Л. Ванюкова и С. Золотаревская*

Максимумы кривых зависимости силы тока от напряжения впервые были найдены и подробно описаны Гейровским и его сотрудниками<sup>1</sup>.

Чтобы объяснить появление максимумов, Гейровский ввел понятие об „адсорбционном“ токе, который может превосходить обыкновенный „диффузионный“ ток. Теория Гейровского была подвергнута критике в работе Б. Брунса и А. Фрумкина<sup>2</sup>.

Видоизменением этой теории является теория Ильковича<sup>3</sup>. Согласно Ильковичу, падение силы тока после максимума вызвано падением концентрации восстанавливающегося вещества вблизи катода со временем. Однако можно показать (см. ниже), что если концентрация в объеме раствора сохраняется постоянной, максимальная сила тока при покоящемся катоде может наблюдаться очень продолжительное время, мгновенно падая при небольшом увеличении вольтажа. Чтобы объяснить максимумы в случае восстановления неэлектролитов, как, например, кислорода, Илькович утверждает, что неоднородное электрическое поле вокруг капающего электрода втягивает растворенные молекулы с постоянным или индуцированным дипольным моментом. В действительности же молекулы кислорода в среде с большей диэлектрической постоянной, как вода, конечно, должны отталкиваться от электрода, а не притягиваться к нему.

Б. Брунс и А. Фрумкин показали, что покоящийся ртутный катод до тех пор, пока напряжение не превзошло значения, соответствующего максимуму силы тока, находится в состоянии интенсивного движения. Размешивание жидкости, вызываемое этим движением, делает возможной силу тока, значительно превышающую ту, которая была бы получена в случае неподвижной поверхности катода. Резкое падение силы тока с возрастанием наложенного вольтажа они объяснили как следствие резкого изменения заряда поверхности, делая некоторые допущения о вероятности адсорбции и десорбции ионов в двойном электрическом слое. Движение поляризованного ртутного катода было позднее описано также Зейделем<sup>4</sup> и Антвейлером<sup>5</sup>.

Мы попытаемся показать, что более детальный анализ движения ртутного электрода позволяет объяснить скачок силы тока при возрастании напряжения без каких-либо дополнительных предположений.

### Экспериментальная часть

Опыты были проведены с покоящимися ртутными катодами различного размера в растворах ртутных солей, в которых максимум на кривых зависимости силы тока от напряжения вполне ясно выражен и воспроизводим.

Максимальная сила тока может поддерживаться неограниченно долгое время, если общее количество ртутной соли в растворе сохраняется постоянным. В противном случае через некоторое время концентрация ртутной соли вблизи катода падает, и наблюдается резкое падение силы тока, так как с уменьшением концентрации ртутной соли максимум силы тока сильно снижается. При медленно протекающем электролите в растворе  $0,004 N Hg_2(NO_3)_2$  и  $0,003 N HNO_3$  сила тока, соответствующая 96% максимума, может поддерживаться при ртутном катоде в 7 мм диаметром в течение 30 мин. Если же наложенный вольтаж увеличить на 5%, сила тока падает до 15% от своего первоначаль-

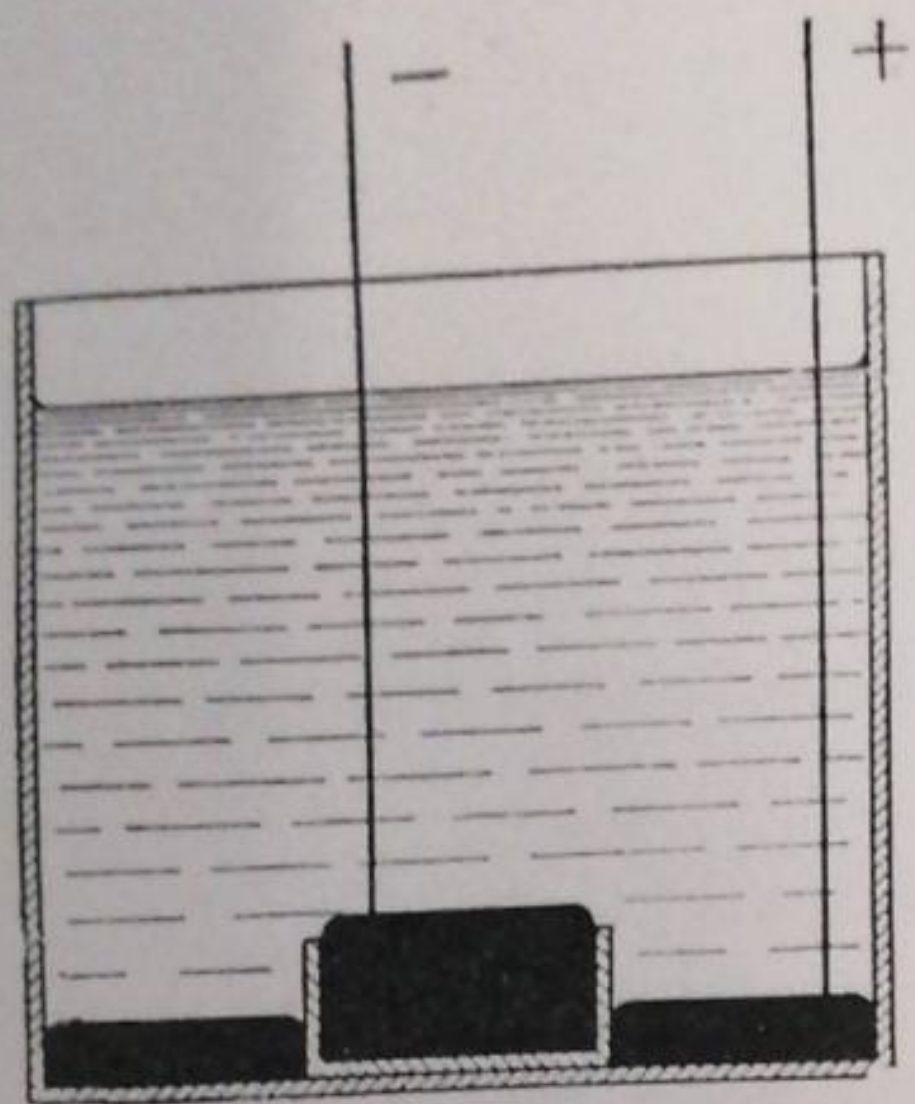


Рис. 1.

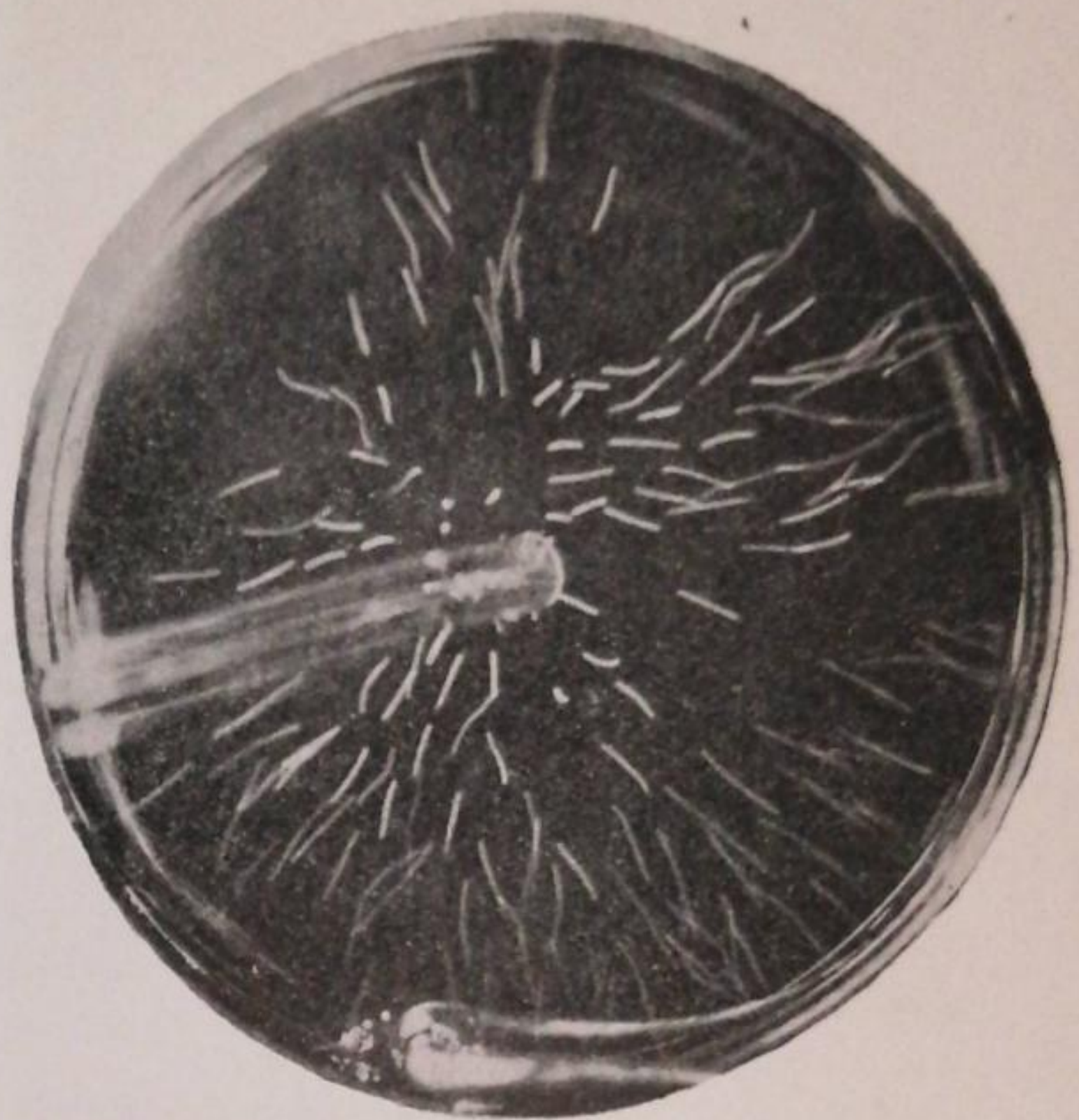


Рис. 2.



Рис. 3.

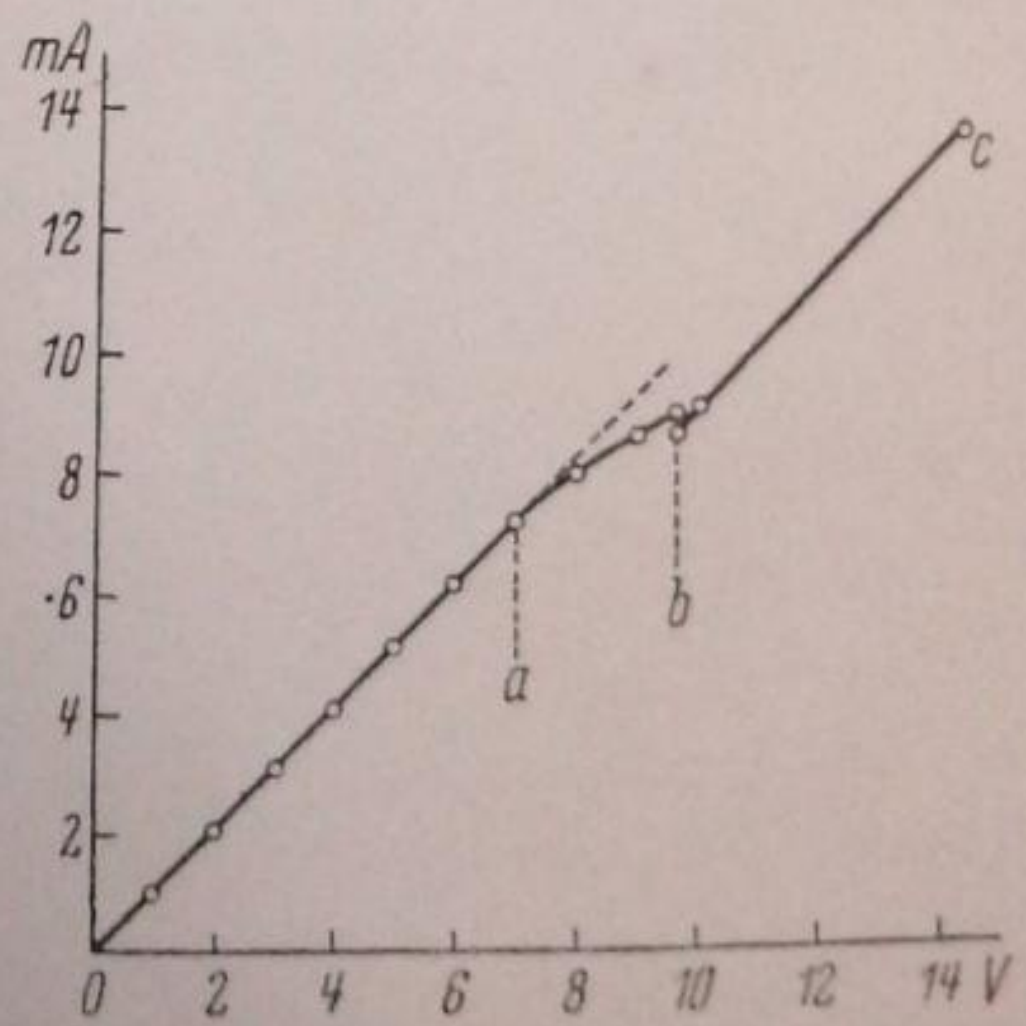


Рис. 4.

ного значения. С катодом указанного размера мы исследовали зависимость максимума силы тока от концентрации ртутной соли и другого электролита. Эти опыты будут подробно описаны в дальнейшем. Сейчас мы хотим только отметить, что максимум силы тока в растворе  $C_1 \text{Hg}_2\text{A}_2 + C_2 \text{HA}$  или  $C_1 \text{Hg}_2\text{A}_2 + C_2 \text{MeA}$ , если  $C_1$  постоянно и  $C_2 > C_1$ , выражается уравнением:

$$i_{\max} = b - a \lg C_2.$$

При  $C_1$  равном  $0,00214N$ ,  $a = 0,0057$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  и  $a = 0,0034$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $b$  равнялось в первом случае  $-0,0025$ , а во втором  $0,0004$ . Значение  $b$  зависит преимущественно от природы катиона; например в азотнокислых растворах  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{La}^{+++}$ ,  $\text{Th}^{++++}$  и  $\text{H}^+$  равно соответственно  $0,0018$ ;  $0,0002$ ;  $0,0017$ ;  $0,0019$ ;  $0,0021$ .

Движения поверхности лучше всего наблюдать на очень большом ртутном катоде. В этих опытах мы применяли в качестве катода кристаллизатор диаметром в  $80$  мм, наполненный до краев ртутью, помещенный в большую круглую банку, на дно которой наливалась ртуть, служившая анодом. Общее расположение электродов ясно из рис. 1. Применявшийся нами раствор состоял из  $0,02 N \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $0,002 N \text{HNO}_3$ . При таких размерах катода можно легко проследить следующие три периода.

При возрастании накладываемой разности потенциалов на катоде наблюдается все возрастающее движение поверхности ртути, идущее от центра к периферии. Это движение очень легко проследить, если сыпать в центр катода мелкие стеклянные шарики, движение которых может быть легко сфотографировано. На рис. 2 дана подобная фотография с выдержкой в  $0,5$  сек.

Как будет видно из дальнейшего, ртуть на краях катода по мере возрастания напряжения между электродами постепенно поляризуется. Когда поляризация периферии катода достигнет максимума электрокапиллярной кривой ртути, на катоде появляется ясно обозначенное кольцо, которое при дальнейшем увеличении напряжения, сужаясь, начинает передвигаться к центру катода. Кольцо представляет собой область, где поляризация соответствует максимуму поверхностного натяжения, что хорошо заметно по движению ртути. Все, что попадает на катод в этот период, сосредоточивается на кольце.

На рис. 3 дана фотография кольца, снятая при наличии на поверхности катода стеклянных шариков. При дальнейшем возрастании напряжения кольцо, достигнув максимума, внезапно быстро спадает к центру, и вся поверхность ртути оказывается заполяризованной. В этот период движение поверхности не носит столь определенного характера, как в первые два периода. На поверхности заметны медленные беспорядочные движения, направленные преимущественно к центру. Если мы теперь сравним состояние поверхности катода с кривой зависимости силы тока от напряжения (рис. 4), то обнаружим полное соответствие. Первому периоду — движению от центра к периферии — соответствует линейное возрастание тока с ростом напряжения. С момента образования кольца (точка  $a$ ) начинается заметное отклонение от прямолинейности, что вполне понятно, так как внешняя часть катода уже сильно заполяризована, и плотность тока на ней меньше. В момент исчезновения кольца (точка  $b$ ) сила тока падает (скачок), после чего идет дальнейшее возрастание силы тока ( $b - c$ ).

При обратном снижении напряжения поверхность остается заполяризованной даже при силе тока значительно ниже той, при которой наступила поляризация всего катода (см. рис. 7).

Описанные явления протекают иначе, если анод поместить не вокруг катода, как это дано на рис. 1, а над катодом в виде диска амальгамированной платины, диаметром меньше катода ( $6$  см). В последнем случае поляризоваться начинает сперва середина катода, и в первый период движение ртути идет от краев к центру. Затем в центре образуется кольцо, расширяющееся по мере возрастания напряжения; достигнув определенного максимального диаметра, оно внезапно расширяется до краев катода. Подобное протекание поляризации наблюдалось в первой работе Б. Брунса и А. Фрумкина. В этом случае анод был ниже

катода, но плотность тока была слабее в центре катода, так как уровень ртути была несколько ниже краев стеклянной чашочки, в которой она заключалась. Для выяснения причины движения поверхности катода был измерен его потенциал в отдельных точках.

С этой целью мы сконструировали сифон, оканчивающийся стеклянной трубкой наготовку тонкой, что она служила, не погружаясь в ртуть, и соединенный через килоомный электрод с электрометром Перуа чувствительностью  $0,001 \text{ V}$  на деление. В этом случае обеспечивалось тесное соприкосновение конца канальца с поверхностью ртути и тем устранялась возможность ошибки, связанной с омическим падением потенциала в растворе. Чтобы не менялось расстояние от ртути до конца сифона, последний был прикреплен к плавающей по поверхности электродной чашке. Передвигая чашку, мы могли быстро производить измерения потенциала отдельных участков катода.

Результаты этих измерений даны на рис. 5, откуда виден характер изменения потенциала от центра по радиусу катода. В середине катода почти отсутствует поляризация, которая быстро возрастает по мере приближения к краю. Чтобы сравнить состояние поверхности в первом периоде с состоянием после поляризации, мы произвели измерения потенциала поляризованного катода при той же силе тока, при которой были произведены измерения до поляризации. Как видно из рис. 5, возрастание потенциала от центра к краю на заполяризован-

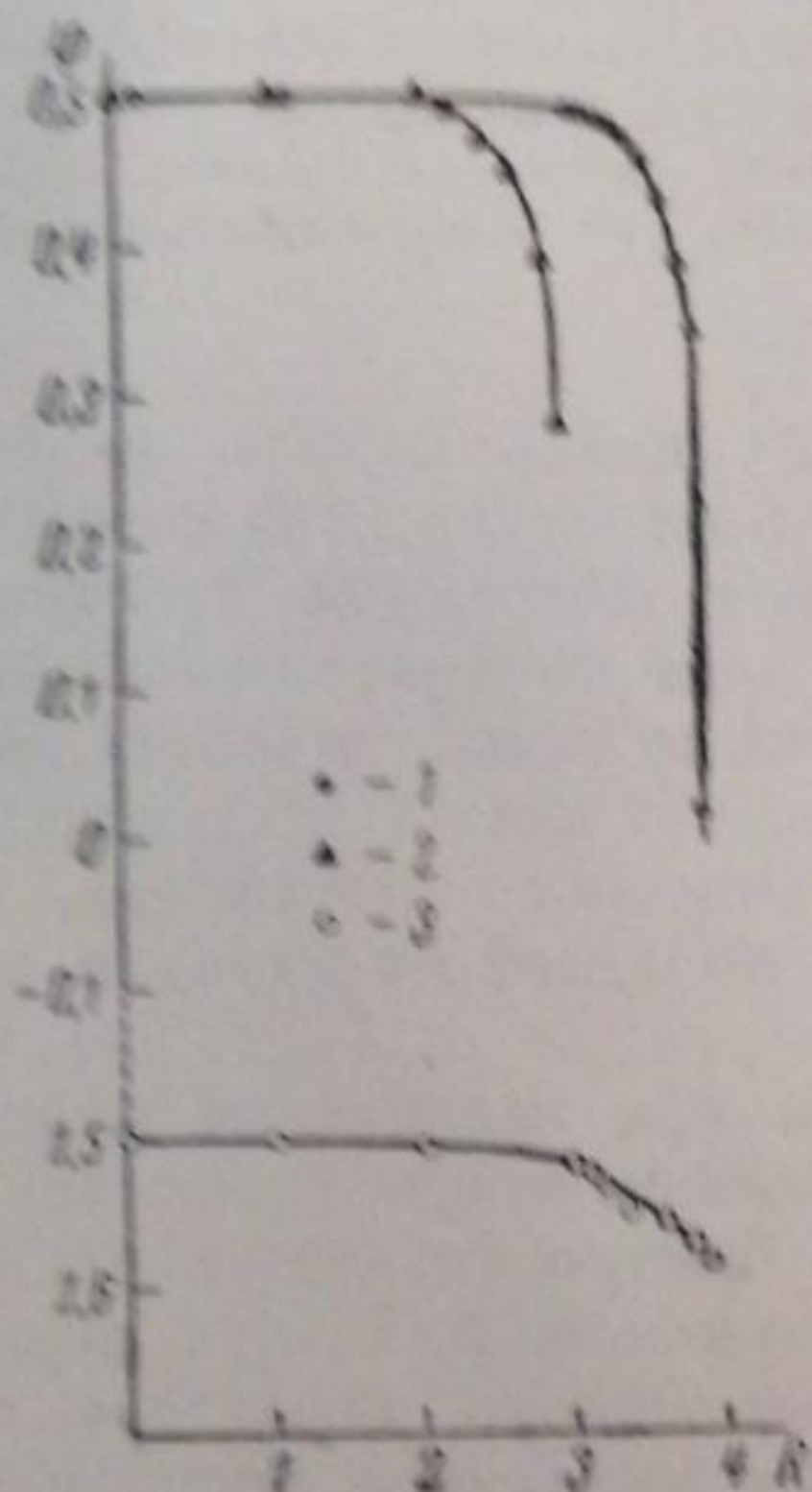


Рис. 5. Потенциалы катода.  
1 — до появления кольца;  
2 — в присутствии кольца;  
3 — после исчезновения  
кольца.

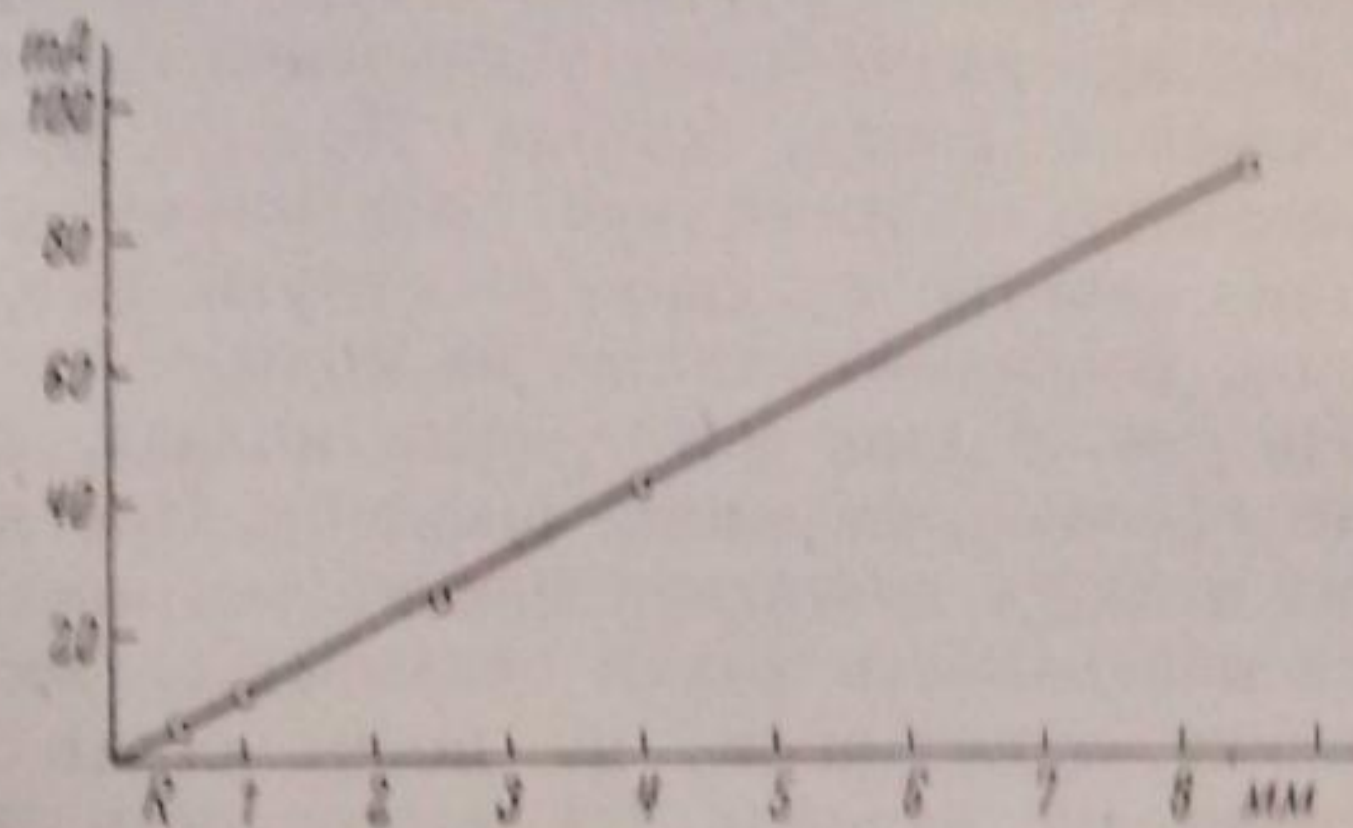


Рис. 6.

ной поверхности значительно меньше (примерно в 7 раз), чем на незаполяризованной.

Из этих данных ясно, что движение в первом периоде должно быть значительно сильнее, так как вызывается значительно большим градиентом поляризации на поверхности, чем в последнем периоде.

Такая же разница в ходе потенциала незаполяризованной и заполяризованной частей катода наблюдается и в период наличия кольца на поверхности. На рис. 5 даны потенциалы поверхности в присутствии кольца, которое было расположено в промежутке от 2,9 до 3,6 см от центра катода. Как видно, градиент незаполяризованной части катода внутри кольца значительно больше, чем вне кольца.

Очень интересна зависимость силы тока в момент максимума от диаметра катода. Если измерения проводились при одном и том же размере анода и одинаковом расстоянии от него поверхности катода, то сила тока в момент максимума в широком интервале пропорциональна радиусу катода, как это видно из рис. 6. Эта, на первый взгляд, странная зависимость становится до некоторой степени понятной, если принять во внимание

мание, как это следует из рис. 5, что центр катода практически не поляризован, а поляризуется только его край. Поэтому величина всей силы, вызывающей движение жидкости, пропорциональна периметру, т. е. радиусу катода, и этой же величине пропорционально количество восстанавливающегося вещества, а следовательно, и максимальная сила тока. Увеличение вязкости должно замедлять движение жидкости и, следовательно, снижает максимальную силу тока.

Проверка этого вывода в отношении вязкости была проведена нами путем измерения максимума силы тока при различных температурах от 0 до 70° С. Как видно, прохождение силы тока на вязкость остается примерно постоянным, изменяясь не более чем на 16%, в то время как вязкость меняется более чем в 4 раза.

Зависимость максимума силы тока от вязкости раствора:

°С	$A \cdot 10^3$	$\eta \cdot 100$	$A\eta \cdot 10^5$
0	13,5	17,9	241
25	25,7	8,9	229
50	39,9	5,5	220
70	49,9	4,1	205

В связи с изложенным было интересно провести электролиз с твердым ртутным катодом, возможность движения которого естественно отпадает. С этой целью были

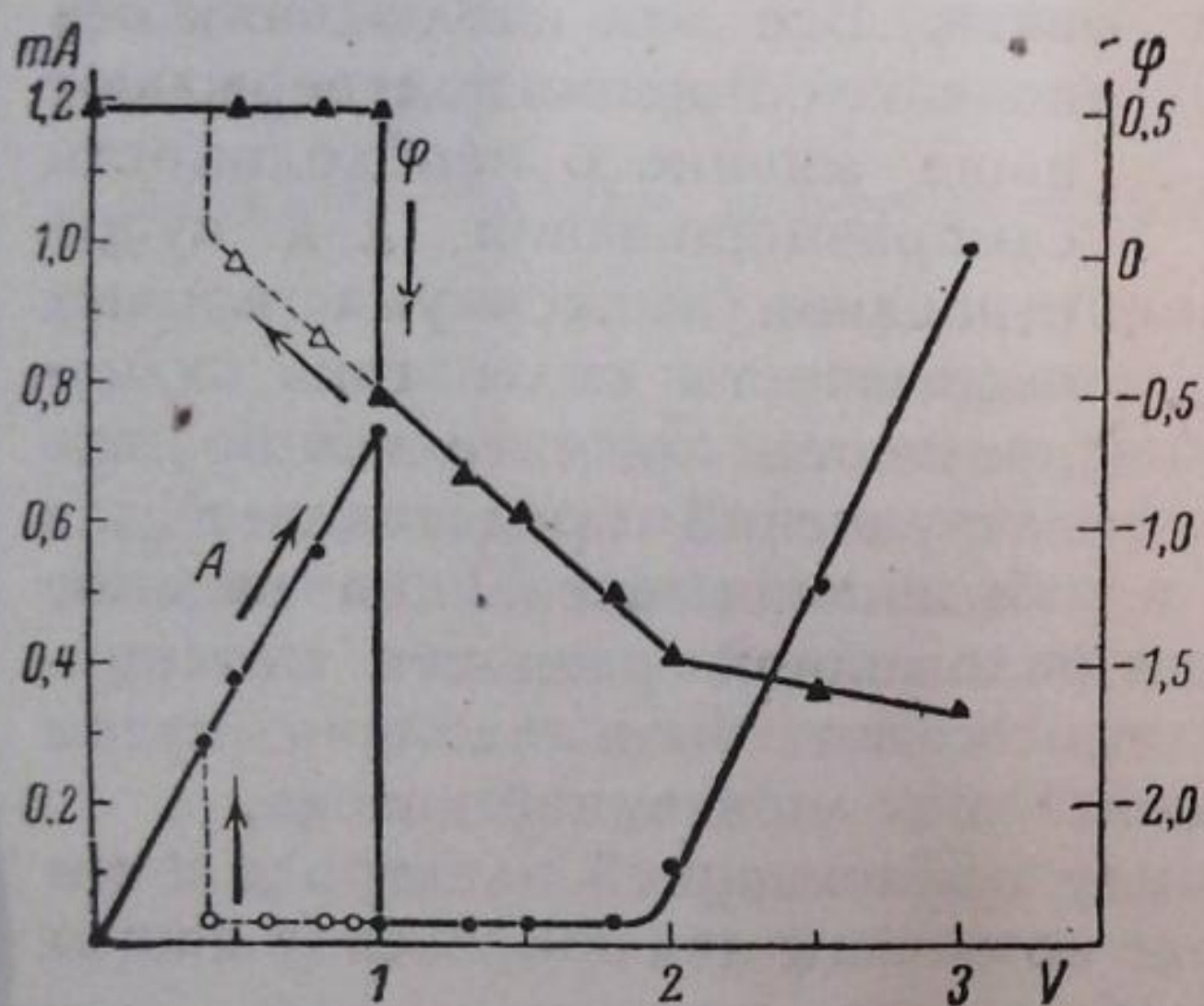


Рис. 7.

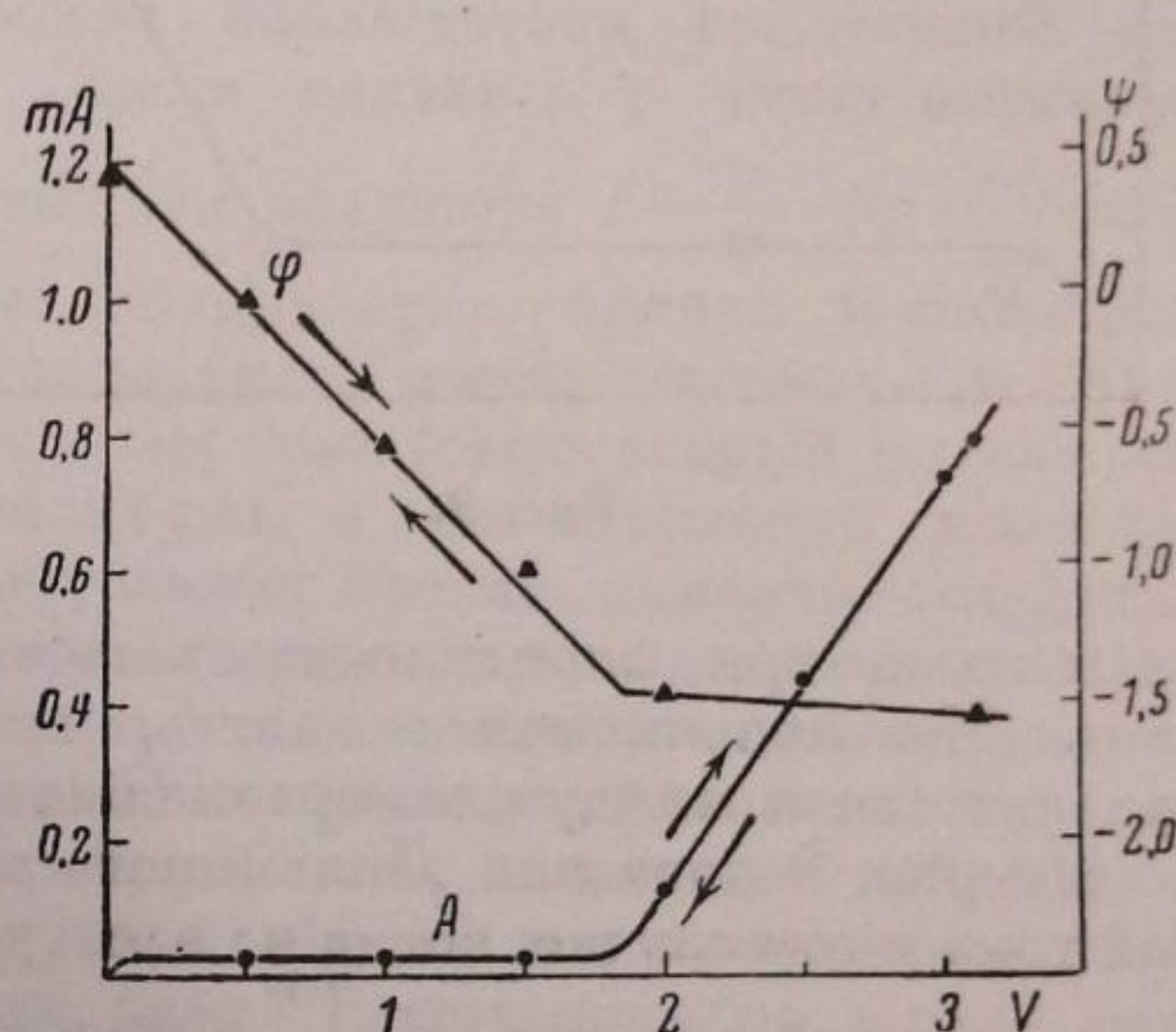


Рис. 8.

поставлены опыты в растворе 70% метилового спирта и 30% воды, содержащем  $Hg_2(NO_3)_2$  и  $HNO_3$ . Чтобы устранить влияние каких-либо факторов, кроме изменения агрегатного состояния ртути, опыты проводились параллельно при температуре на 1° ниже и на 1° С выше точки плавления ртути. Температура во время измерения поддерживалась с точностью до 0.1°. На приложенном рис. 7 дана зависимость силы тока от напряжения и потенциалы середины катода для жидкой ртути. Диаметр катода был около 5 мм.

Из рис. 8 видно, что характер кривой в смеси метилового спирта с водой на жидкой ртути при  $-38^\circ C$  не отличается от обычных кривых получаемых в водном растворе. Совершенно иная зависимость получается для твердой ртути, как видно из рис. 8.

При наложении очень небольшого вольтажа поверхность ртути вся поляризуется, и мы получаем типичную кривую с остаточным током. При напряжении в 1,8 V начинается выделение водорода. Опыты с твердой ртутью показывают, следовательно, что появление максимального тока связано с движением поверхности жидкой ртути. Необходимо заметить, что с твердой ртутью при значительно более высоких напряжениях наблюдается внезапное падение силы тока. Это явление требует еще дальнейшего исследования. Аналогичное падение наблюдается и с жидкой ртутью после обычного скачка, если достаточно увеличить прилагаемый вольтаж. Изменение формы кривой зависимости тока от напряжения, соответствующее точке плавления ртути, можно наблюдать при обычных температурах, если прибавить к электролиту 1% желатины. При темпе-



ратуре выше точки плавления желатины получается кривая с максимумом тока, между тем как в затвердевшей желатине получается кривая с остаточным током.

### Обсуждение результатов

Опыты с большим катодом показывают, что существование максимума силы тока на ртутном катоде связано с определенной стадией движения. После падения силы тока движение почти прекращается; поверхность ртути остается также спокойной, если накладываемую разность потенциалов после этого значительно уменьшить. При снижении разности потенциалов на покоящемся катоде всегда наблюдается обычный диффузионный ток. Диффузионный ток, соответствующий спокойному состоянию ртутной поверхности, должен быть значительно слабее, чем максимальный, как это было показано в работе Б. Брунса и А. Фрумкина.

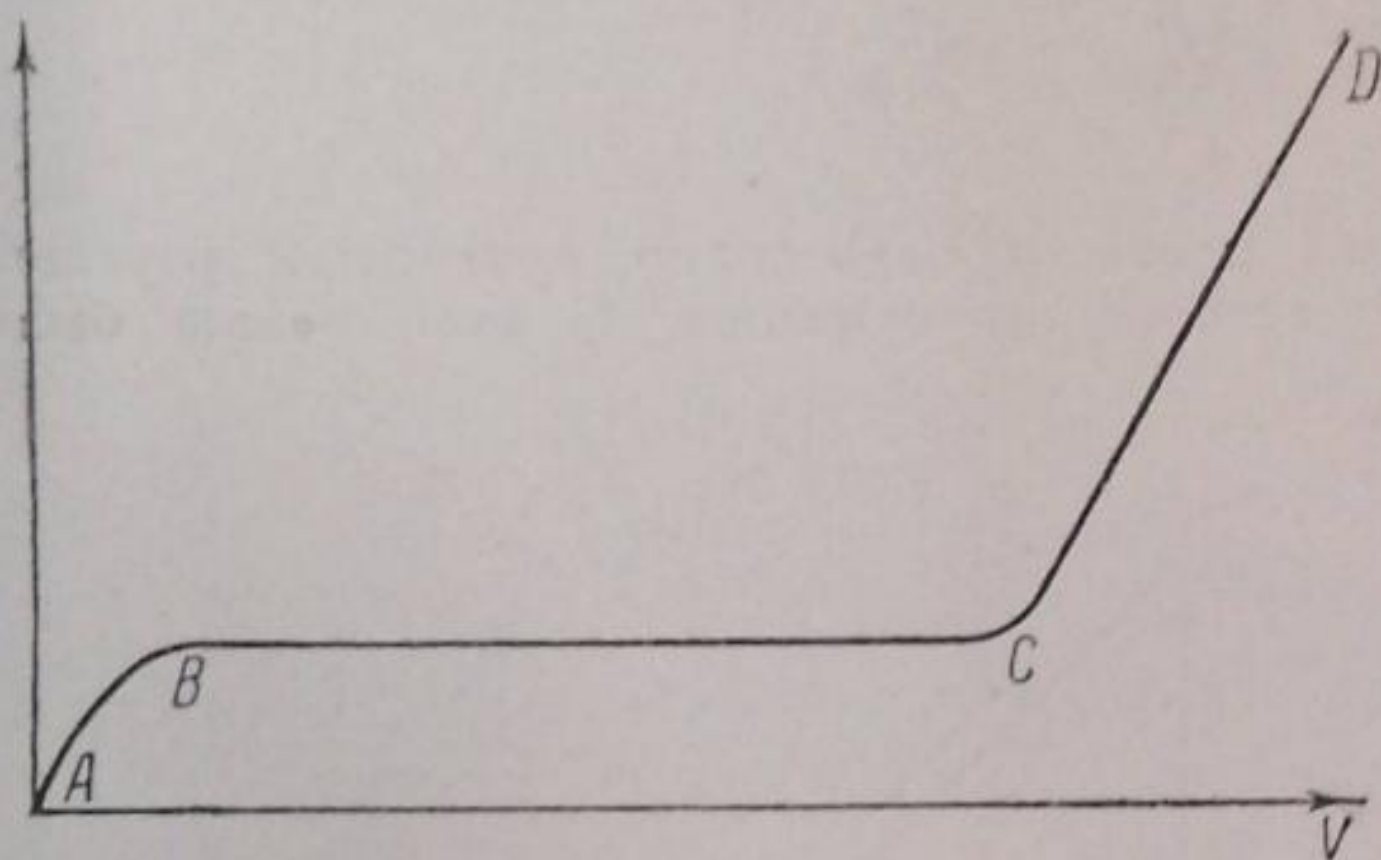


Рис. 9.

В другой работе было показано<sup>6</sup>, что максимум на кривой зависимости силы тока от напряжения исчезает, если раствор искусственно сильно перемешивать. Все эти наблюдения без всякого сомнения подтверждают наше мнение о необходимости саморазмешивания для существования максимума кривых зависимости силы тока от напряжения. Значительно больше затруднений представляет для объяснения внезапное падение

силы тока при определенном значении наложенной разности потенциалов. Мы попытаемся показать, что это может быть сделано путем анализа связи между „саморазмешиванием“ и поляризацией катода.

На рис. 9 показана зависимость между поляризацией электрода и силой тока в том случае, когда на электроде возможны два процесса (в нашем случае разряд ионов  $\text{Hg}_2^{++}$  и ионов  $\text{H}^+$ ), зависимость, наблюдающаяся при постоянном размешивании электролита<sup>1)</sup>. Движение катода возникает либо вследствие разности поверхностных натяжений в различных участках катода, либо вследствие флуктуаций поверхностного натяжения во времени. Рассмотрим сперва первый фактор. При катоде конечных размеров плотность тока в различных его частях различна, что вызывает разницу в поверхностных натяжениях и движение поверхности ртути. Кривая *ABCD* показывает, что разница в поляризации, соответствующая незначительным различиям в плотности тока, мала в начале кривой, затем возрастает с увеличением  $i$ , достигает очень резкого максимума в области *B—C* и снова падает, когда поляризация соответствует началу второго процесса. Таким образом имеется оптимальная область для значения тока около *B—C*, в которой саморазмешивание будет наиболее эффективным.

Влияние саморазмешивания поэтому должно выразиться в превращении кривой *ABCD* в кривую с максимумом. Если с возрастанием поляризации мы достигнем точки, после которой саморазмешивание начинает падать, то это обуславливает уменьшение подачи восстанавливающегося вещества, а следовательно, дальнейшее увеличение поляризации и т. д., до тех пор пока мы не достигнем точки, после которой дальнейшее увеличение катодной поляризации прекращается вследствие нарастания второго электродного процесса. Промежуточная часть кривой *ABCD*, выражающей

1) Возможность второго процесса при наличии в растворе только одного вещества, способного к восстановлению, представляется в виде выделения водорода из молекул воды.

зависимость между током и напряжением, соответствует вследствие этого неустойчивым состояниям, чем и объясняется внезапное падение силы тока, наблюдаемое при определенном вольтаже. Изложенная здесь теория хорошо согласуется с измерениями градиентов потенциалов, описанными выше. Разницы в потенциалах между различными участками катода достигают максимального значения при максимальной силе тока; в случае большого катода может быть показано, что максимальное значение определяется характером обоих электролитических процессов, протекающих на катоде, причем одна часть катода полностью поляризована, в то время как другая остается практически незаполяризованной.

Скачок в кривой зависимости силы тока от напряжения в значительной степени определяется величиной омического сопротивления в момент, когда сила тока начинает падать с возрастанием напряжения. Если омическое падение напряжения велико, то при определенном наложенном вольтаже должно наблюдаться сильное увеличение поляризации даже при небольшом понижении силы тока, как это показано на рис. 4. При малом омическом падении потенциала большое увеличение поляризации невозможно, так как с увеличением поляризации сила тока очень снижается; в этом случае может быть получена форма кривой, показанная на рис. 7, причем может наблюдаться предельный ток и при возрастающей поляризации. Если кривая  $i, \varphi$  имеет максимум и минимум, то при монотонном изменении величины  $i - \frac{\varphi}{w}$  ( $w$  — общее сопротивление цепи) с увеличением поляризации кривая зависимости между силой тока и напряжением также будет иметь максимум и минимум, однако без внезапного падения силы тока (округленный максимум).

Движение катода очень неравномерно, и размешивание меняется во времени. Поэтому потенциал в отдельных точках поверхности также меняется со временем, что в свою очередь приводит к движению на отдельных участках катода. Несомненно, что изменение размешивания во времени приведет к значительно большим изменениям потенциала в области  $B-C$ , чем в области  $A-B$  и  $C-D$ , и влияние этого фактора может привести к изменению кривой  $ABCD$  в кривую с максимумом в той же степени, как и влияние разности потенциалов между различными участками катода.

Таким образом мы показали, что саморазмешивание катода уменьшается, когда поляризация части катода достигает значения, при котором начинается второй электродный процесс. Последнее является основным объяснением появления максимумов на кривых зависимости тока от напряжения на ртутном катоде. Однако мы не можем утверждать, что уменьшение саморазмешивания не может быть вызвано другими явлениями на катоде. Например, именно в случае восстановления ионов ртути в кислом растворе, когда оба процесса соответствуют различным ветвям электрокапиллярной кривой, саморазмешивание может падать вследствие гидродинамических причин, когда поляризация, соответствующая максимуму электрокапиллярной кривой, будет осуществлена в некоторой части катода. В действительности при применении ртутных катодов меньших размеров падение силы тока, как показано, например, на рис. 7, наблюдается иногда при вольтажах, которые являются слишком низкими для сколько-нибудь заметного выделения водорода. Вследствие этого является весьма важным детальное изучение распределения потенциала на поверхности катода и его движения в этом случае, что мы предполагаем сделать в дальнейшем.

Поверхностное натяжение ртути не изменяется при небольших изменениях потенциала вблизи максимума электрокапиллярной кривой, вследствие чего движения катода не могут появляться, если первоначальная поляризация соответствует этой точке. Этим объясняется, как это было уже указано Фрумкиным и Брунсом, исчезновение максимума на кривой

зависимости тока от напряжения в том случае, когда потенциал восстановительного процесса соответствует максимальному поверхностному натяжению ртути, открытому Гейровским и Васкаутзаму<sup>7</sup>. Сам Гейровский считает, что исчезновение вызывается исчезновением электрокинетического потенциала в максимуме электрокапиллярной кривой, необходимого, согласно его теории, для поддержания „адсорбционного тока“. Однако исчезновение максимума наблюдается также в присутствии иодидов и роданистых солей. Как хорошо известно, анионы этих солей сильно адсорбируются на поверхности ртути, вследствие чего электрокинетический потенциал в растворах этих солей не исчезает в электрокапиллярном максимуме.

Адсорбированные вещества оказывают тушащее действие на движение поверхности жидкости. Теория этого явления дана Р. Ивановым и В. Шулейкиным<sup>8</sup>. Они показали, что тушащее действие есть следствие поглощения энергии, вызываемого необратимостью изменений поверхностного натяжения, которое происходит при растягивании и сжатии поверхностной пленки. Возможно, что подавление максимума силы тока в присутствии капиллярно-активных веществ<sup>9</sup> является аналогичным явлением и должно быть объяснено как проявление демпфирующего действия адсорбированной пленки на движение ртутного катода.

Аналогичное объяснение может быть дано и для подавляющего действия поливалентных анионов, когда максимум наблюдается при потенциале, соответствующем положительному заряду поверхности ртути и для действия поливалентных катионов в противоположном случае<sup>10</sup>. Когда поверхность увеличивается, то ионы с зарядом, противоположным заряду поверхности, адсорбируются, а при уменьшении поверхности—десорбируются. Поскольку равновесие между поверхностным слоем и раствором не может устанавливаться моментально, сжатие и расширение заряженной поверхности должно быть в известной степени необратимо, и заряд должен оказывать демпфирующее действие так же, как и капиллярно-активные вещества. Необратимость, а следовательно, и демпфирующее действие должны быть наиболее резко выражены в том случае, когда заряд велик при малой концентрации электролита, как это имеет место при поливалентных ионах. Однако есть еще одна причина для подавляющего действия электролитов. Движение поверхности ртути, вызванное разностью поверхностных натяжений различных участков, всегда будет направлено от точек с большим абсолютным значением электрического заряда к точкам с меньшим зарядом и, следовательно, должно стремиться выравнять разницы в зарядах и потенциалах, являющиеся причиной движения. В этом смысле поверхность ртути ведет себя так, как будто она обладала очень большой поверхностной проводимостью. Этот эффект будет возрастать, если заряд ртути на единицу поверхности возрастает. Из теории двойного слоя следует, что на известном расстоянии от максимума электрокапиллярной кривой заряд  $\varepsilon$  при постоянном потенциале в первом приближении выражается линейной функцией от логарифма концентрации:

$$(\varepsilon) = \text{const} + \frac{RT}{nF} \lg C,$$

где  $n$  — валентность иона, притянутого к поверхности ртути. Измерения, приведенные выше, показывают, таким образом, что понижение максимальной силы тока, обусловленное возрастанием концентрации индифферентного электролита, пропорционально увеличению заряда, причем фактор пропорциональности остается примерно тем же для одно- и двухвалентных анионов. Полная зависимость максимальной силы тока от заряда должна быть, однако, более сложной, поскольку движение катода не может возникнуть на незаряженной поверхности, и присутствие электролита необходимо для образования поверхностного заряда. В действительности,

когда восстановление происходит при потенциале, близком к электрокапиллярному максимуму, как в случае кислорода и цианистой ртути, то наблюдается вместо обычного понижения некоторое повышение максимальной силы тока с увеличением концентрации электролита для очень низких концентраций<sup>11</sup>. Эти явления безусловно нуждаются еще в детальном изучении раньше, чем могут быть сделаны определенные выводы об их механизме.

Влияние заряда на механические свойства ртутной поверхности могут не только явиться одной из причин появления максимума, но могут также иметь значение и при подавляющем действии электролитов, так как заряд поляризованной поверхности должен оказывать более сильное демпфирующее действие на поверхностные движения, чем заряд неполяризованной поверхности.

Рассматривая проблему явлений на поляризованном ртутном катоде, мы не пытаемся дать в настоящий момент количественной теории на основе представления о „саморазмешивании“, изложенном здесь в общем виде. Для этого в первую очередь было бы необходимо провести измерения разностей потенциалов в различных точках и изменений потенциалов во времени при различных условиях поляризации.

При применении теории к капельному электроду возникают новые осложнения вследствие того, что средняя плотность тока не остается постоянной во время образования капли при определенном наложенном вольтаже. Не касаясь здесь подробнее этих вопросов, мы бы хотели только указать, что движения ртутной поверхности должны препятствовать определению поверхностного натяжения ртути/раствор методом взвешивания капель в области максимума силы тока. Этим, повидимому, объясняются так называемые „аномалии электрокапиллярной кривой“, открытые Кучера и исследованные Гейровским и Жимунеком<sup>12</sup>.

### Выводы

Предложена теория максимума кривой зависимости силы тока от напряжения, которая основана на опытах, проведенных с большим ртутным катодом и с твердой ртутью. Эта теория объясняет явление максимума саморазмешиванием, вызываемым движениями поверхности ртути. Эти движения определяются разностью поверхностных натяжений в различных частях катода и изменениями поверхностных натяжений во времени, причем показано, что эти движения должны быть наиболее резко выражены при определенных условиях поляризации.

Москва.

Физико-химический институт им. Карпова  
Электрохимическая лаборатория МГУ

Поступило в редакцию  
11 октября 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Полярнографический метод, 70—86, ОНТИ, 1937.
2. Acta Physicochimica URSS, 1, 232, 1934.
3. Ilkovich, Collection, 8, 13, 1936.
4. Seidell, Z. angew. Chem., 48, 463, 1935.
5. Antweiler, Z. Elektrochem., 43, 596, 1937.
6. З. Иофа и А. Фрумкин, ДАН, 20, 293, 1938.
7. Heyrovsky a. Vascoutzanu, Collection, 3, 418, 1931.
8. Р. Иванов и В. Шулейкин, ДАН, серия геогр., 325, 345, 1937.
9. Rasch, Bull. Acad. Sc. Bohème, 1929; Rauman, Collection, 3, 314, 1931; Homano, Collection, 5, 427, 1933.
10. Heyrovsky a. Dillinger, Collection, 2, 626, 1930.
11. Dillinger, Bull. Acad. Sc. Bohème, 1929; Varasowa, Collection, 2, 8, 1930.
12. Heyrovsky a. Zimunek, Phil. Mag., 7, 951, 1929.

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ПЕРЕЗАРЯДКЕ ИОНОВ ОЛОВА

О. Есин и М. Лошкарев<sup>1)</sup>

Процессы перезарядки ионов широко распространены в электрохимической технологии. Скорость этих процессов, ее зависимость от величины электродного потенциала, другими словами, характер имеющей здесь место электродной поляризации, представляют не только технический, но также известный теоретический интерес. В противоположность разряду водородных и металлических ионов число возможных стадий, ответственных за появление перенапряжения, здесь весьма ограничено. Кроме концентрационной поляризации (и в специальном случае комплексных ионов — замедленной диссоциации), при перезарядке ионов можно предполагать, повидимому, лишь замедленный разряд. Несмотря на это, вопрос о существовании здесь химической поляризации в ряде случаев остается нерешенным. Например, в простейшем случае перезарядки железных ионов, по данным Караогланова<sup>1</sup>, имеет место только концентрационная, по данным же Леблана<sup>2</sup> — также и химическая поляризация. В более поздней работе Молль<sup>3</sup>, уделяя большое внимание достижению воспроизводимых значений поляризации, возвращается в конечном итоге к точке зрения Караогланова.

Хотя при процессах перезарядки ионов и отпадают некоторые существенные затруднения, имеющиеся в других случаях, как, например, своеобразное изменение величины электродной поверхности при осаждении металлов<sup>4</sup>, все же плохая воспроизводимость полученных значений указывает на наличие дополнительных факторов, так или иначе влияющих на величину и характер поверхности электрода. Ряд исследователей относит к ним появление покровной пленки на электроде<sup>5</sup>. Обусловливается ли наблюдаемая на опыте поляризация только скоростью диффузии ионов и дополнительными затруднениями, обязанными появлению покровной пленки на электроде, или же процессы перезарядки ионов сопровождаются перенапряжением, остается, таким образом, невыясненным.

Одним из случаев перезарядки ионов, где по литературным данным имеется резко выраженная значительная поляризация, является процесс катодного восстановления ионов четырехвалентного олова. Согласно Ферстеру и Ямасаки<sup>6</sup>, исследовавшим этот процесс на платиновом катоде, здесь возникает химическая поляризация, вызванная замедленной диссоциацией комплексных анионов олова. При этом, однако, они отмечают недостаточно хорошую воспроизводимость опытных данных.

В связи с изложенным мы считали небезынтересным выяснить, приняв меры, значительно снижающие влияние покровной пленки, имеется ли в этом случае химическая поляризация, вызвана ли она замедленной диссоциацией комплексных анионов, или замедленным разрядом, или одновременно обеими этими причинами.

## Методика эксперимента

Если при работе с твердым катодом концентрационная поляризация сравнительно легко может быть практически исключена быстрым движением электролита вблизи электрода или вращением самого электрода, то устранение помех, вызванных образованием пленки, здесь весьма затруднительно<sup>3</sup>. Последнее требует непрерывного

<sup>1)</sup> В экспериментальной части этой работы принимали участие студ. А. П. Ламанова и лаборант К. Н. Русанова.

обновления поверхности электрода и в то же время постоянства ее в каждый данный момент времени. В этом отношении описанный нами ранее струйчатый ртутный электрод<sup>7</sup> является наиболее подходящим. Линейная скорость течения струйки в нем может быть довольно значительной, что позволяет осуществить непрерывно и быстро обновляемую постоянную поверхность электрода. Кроме того, применение струйчатого ртутного электрода сильно понижает эффект концентрационной поляризации в растворе. Что же касается наблюдавшейся нами ранее (при исследовании разряда ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ ) концентрационной поляризации в ртути<sup>7</sup>, то при исследовании процессов перезарядки ионов она, естественно, отпадает.

Конструкция электролизера и методика измерений были в основном те же, что и в предыдущих работах<sup>7</sup>. Измерения поляризации производились при комнатной температуре с насыщенным каломельным электродом сравнения  $(\text{Hg})\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}_{\text{насыщ.}}$  и электролитами, содержащими различные концентрации  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{HCl}$ . Исходными веществами для приготовления растворов служили чистый для анализа  $\text{SnCl}_2$  и химически чистая  $\text{HCl}$ . Четыреххлористое олово получалось путем хлорирования растворов  $\text{SnCl}_2$ , избыток хлора при этом удалялся кипячением и добавлением  $\text{SnCl}_2$ .

### Обсуждение полученных данных

Результаты некоторых наиболее характерных опытов приведены в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, величина поляризации весьма значительна даже при очень малых силах тока. Типичные для катодной поляризации данные опыта 1, нанесенные на рис. 1 в координатах  $\eta/\lg i$ , дают кривую, в общих чертах аналогичную полученной Ферстером и Ямасаки для Pt-катада. Угловой коэффициент этой кривой  $\left(\frac{d\eta}{d\lg i}\right)$  сначала непре-

рывно возрастает; затем около значения поляризации в 340—350 мВ (что соответствует величине электродного потенциала —0,13—0,14 В в водородной шкале) кривая резко меняет свое направление, и угловой коэффициент ее в среднем сильно уменьшается. Как показали анализы катодной ртути, начиная с этого момента, наступает разряд ионов олова до Sn, сопровождающийся образованием амальгамы. Первый же участок кривой отвечает процессу восстановления четырехвалентного олова до двухвалентного.

### Предельная плотность тока

Весьма малое значение плотности тока, при которой начинается катодное осаждение металлического олова (в дальнейшем называемой предельной плотностью тока), может быть объяснено двояко. Ионы четырехвалентного олова в подобных растворах, как указывают Ферстер и Ямасаки, образуют весьма стойкие комплексы и притом, повидимому, различные по своему составу. В дальнейшем мы будем, однако, в первом приближении, говорить только о комплексных анионах типа  $[\text{SnX}_n\text{Y}_{6-n}]^{n-}$  или даже просто о  $\text{SnCl}_6^{4-}$ . Последнее будет строго справедливо лишь для очень концентрированных растворов  $\text{HCl}$ . В остальных случаях необходимо, повидимому, также считаться с кислородо-содержащими комплексными анионами олова. Однако ход дальнейших рассуждений остается в обоих случаях в основном тем же.

Если предполагать, что восстановление четырехвалентного олова до двухвалентного происходит путем непосредственного разряда комплексных ионов, то объяснить весьма малые значения предельной плот-

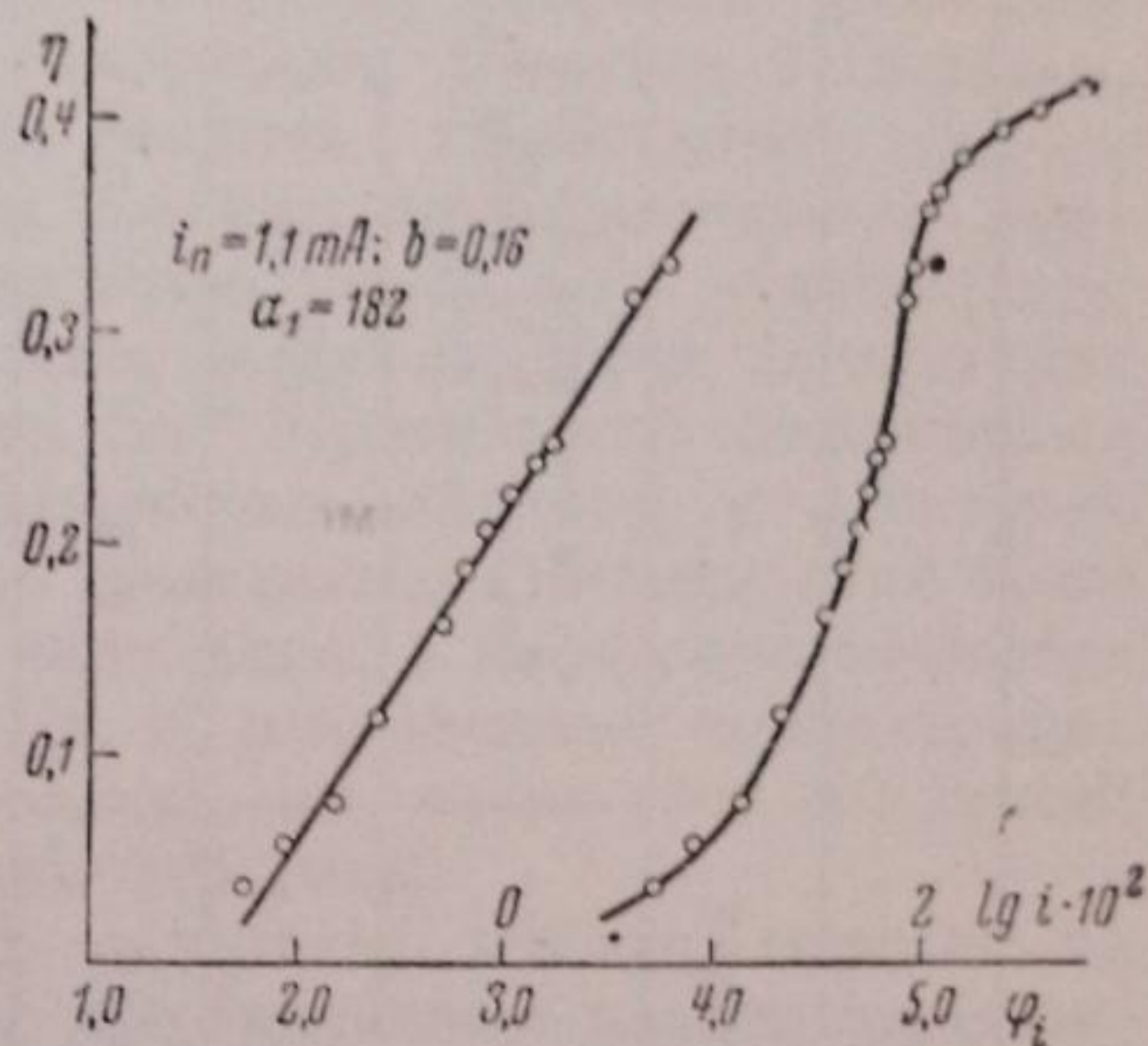


Рис. 1. Катодная поляризация на Hg-электроде.

Таблица 1

Струйчатый Нг-электрод, поверхн. 0,15 см <sup>2</sup>		Катодная поляризация		Анодная поляризация		Катодная поляризация	
Pt-катодн. поверхн. 1 см <sup>2</sup>		Катодная поляризация		Анодная поляризация		Катодная поляризация	
опыт 1	опыт 2	опыт 3 (повторный)	опыт 4	опыт 5			
из насыщ. раствора SnCl <sub>2</sub> + 0,1 N SnCl <sub>2</sub> (пожкисл.)	из насыщ. раствора SnCl <sub>2</sub> (пожкисл.)	из раствора 0,4 M SnCl <sub>2</sub> + 0,1 M SnCl <sub>2</sub> + 6 M HCl	из раствора 0,4 M SnCl <sub>2</sub> + 6 M HCl	из раствора опыта 1			
γ мV	i mA	E - iR	i mA	E мV	i mA	E - iR	i mA
0,050	0,133	-34,8	0,005	73,6	3,00	-26,7	3,00
0,080	0,133	-22,0	0,010	95,1	4,00	-1,3	4,00
0,133	0,133	-12,1	0,020	109,7	5,3	-0,89	5,3
0,200	0,667	-5,7	0,025	119,2	7,00	+4,66	7,00
0,333	1,000	+2,7	0,35	161,4	10,80	+13,2	10,80
0,400	1,333	+7,4	0,400	181,5	15,00	+18,9	15,00
0,467	1,667	+11,2	0,400	196,0	18,00	+22,5	18,00
0,533	2,000	+14,6	0,400	213,9	22,5	+27,0	22,5
0,600	2,667	+19,8	0,600	231,3	27,5	+30,7	27,5
0,667	3,333	+24,0	1,000	262,3	32,2		32,2
0,867	4,000	+26,3	1,665	270,9	34,00		34,00
0,933	4,667	+29,8	2,33	298,9	40,00		40,00
1,000	5,333	+32,0	3,00	321,0	45,0		45,0
1,133	6,000	+34,0	3,06	343,0	51,3		51,3
1,267	7,000	+36,8	4,33	367,6	67,0		67,0
1,667	8,000	+39,1	6,33	387,5	73,0		73,0
2,667			8,56	394,6	87,2		87,2
4,000			10,00	406,7	100,0		100,0
4,000			8,56	394,6	87,2		87,2
4,000			6,33	387,5	73,0		73,0
4,000			4,33	367,6	51,3		51,3
4,000			3,06	343,0	32,2		32,2
4,000			3,00	321,0	27,5		27,5
4,000			3,00	298,9	22,5		22,5
4,000			3,00	270,9	18,00		18,00
4,000			3,00	231,3	15,00		15,00
4,000			3,00	196,0	12,00		12,00
4,000			3,00	161,4	9,00		9,00
4,000			3,00	119,2	7,00		7,00
4,000			3,00	109,7	5,3		5,3
4,000			3,00	95,1	4,00		4,00
4,000			3,00	73,6	3,00		3,00

ности тока для растворов с большой концентрацией олова при быстротекущем ртутном катоде можно лишь при допущении образования покровной пленки. Последняя в этом случае должна сильно уменьшать фактическую поверхность электрода и затруднять тем самым диффузию  $\text{SnCl}_6^{''}$  к катоду.

Если же считать, что на струйчатом электроде непрерывное обновление ртутной поверхности исключает образование пленки, то для объяснения ничтожной величины предельной плотности тока нужно принять, что восстановление олова происходит путем разряда „свободных“ (несвязанных в комплексе) ионов  $\text{Sn}^{4+}$ . Так как концентрация последних может считаться сравнительно малой, то полученное значение предельной плотности тока обязано либо недостаточной скорости диффузии ионов  $\text{Sn}^{4+}$  к катоду, либо, как это допускают Ферстер и Ямасаки, замедленной диссоциации комплексного аниона. Несомненно, однако, что в данном случае оба эти процесса должны быть достаточно медленны, так как они определяют концентрацию ионов  $\text{Sn}^{4+}$  у электрода. В самом деле, если диффузия замедлена, а диссоциация происходит достаточно быстро, то недостаток ионов  $\text{Sn}^{4+}$  будет легко пополняться последней, так как концентрация комплексных анионов у электрода достаточно велика и практически (при применяемых плотностях тока) неизменна. Обратное, если диссоциация замедлена, а диффузия, несмотря на это, протекает достаточно быстро (т. е. равновесная концентрация ионов  $\text{Sn}^{4+}$  в растворе сравнительно велика), то снова нет оснований для появления малых предельных плотностей тока.

Проанализируем экспериментальный материал, исходя сначала из второго предположения, т. е. допустим, что покровная пленка не образуется и восстановление олова осуществляется разрядом  $\text{Sn}^{4+}$ . При замедленной диссоциации комплексного аниона  $\text{SnCl}_6^{''}$  и недостаточной диффузии ионов  $\text{Sn}^{4+}$  концентрация последних у катода будет следующим образом связана с плотностью тока:

$$i = k_1 [\text{SnCl}_6^{''}] - k_2 [\text{Sn}^{4+}]_k \cdot [\text{Cl}']^0 + \Delta \{ [\text{Sn}^{4+}] - [\text{Sn}^{4+}]_k \} \quad (1)$$

или

$$[\text{Sn}^{4+}]_k = [\text{Sn}^{4+}] \left\{ 1 - \frac{i}{i_{nd} + i_{nk}} \right\}. \quad (2)$$

При этом концентрации ионов  $\text{SnCl}_6^{''}$  и  $\text{Cl}'$  у катода приняты на основании ранее сказанного теми же, что и во всей массе электролита. Величины  $i_{nd}$  и  $i_{nk}$ , равные:

$$\begin{aligned} i_{nd} &= k_1 [\text{SnCl}_6^{''}], \\ i_{nk} &= \Delta [\text{Sn}^{4+}] = \Delta \frac{k_1 [\text{SnCl}_6^{''}]}{k_2 [\text{Cl}']^0}, \end{aligned} \quad (3)$$

являются предельными плотностями для процессов диссоциации комплексного иона и диффузии ионов  $\text{Sn}^{4+}$ . Как видно из уравнения (2), концентрация ионов  $\text{Sn}^{4+}$  у катода будет определяться преимущественно тем процессом, для которого величина  $i_n$  наибольшая. Отношение последних может быть получено из (3):

$$\frac{i_{nd}}{i_{nk}} = \frac{k_2 [\text{Cl}']^0}{\Delta} \quad (4)$$

и, кроме константы скорости ассоциации, коэффициента диффузии и перемешивания, сильно зависит от концентрации ионов  $\text{Cl}'$ . Таким образом



в сильно концентрированных растворах HCl можно, повидимому, принять, что величина предельной плотности тока определяется, в основном,  $i_{\infty}$  (замедленной диссоциацией).

### Замедленный разряд

Если бы, далее, наблюдаемая поляризация  $\eta$  была обязана исключительно скоростям диссоциации ионов  $\text{SnCl}_6^{''}$  и диффузии ионов  $\text{Sn}^{4+}$ , то связь между  $\eta$  и  $i$  определялась бы уравнением:

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_n} \right). \quad (5)$$

Однако, как показал соответствующий пересчет опытных данных, они не могут быть охвачены этим уравнением. Форма экспериментальных

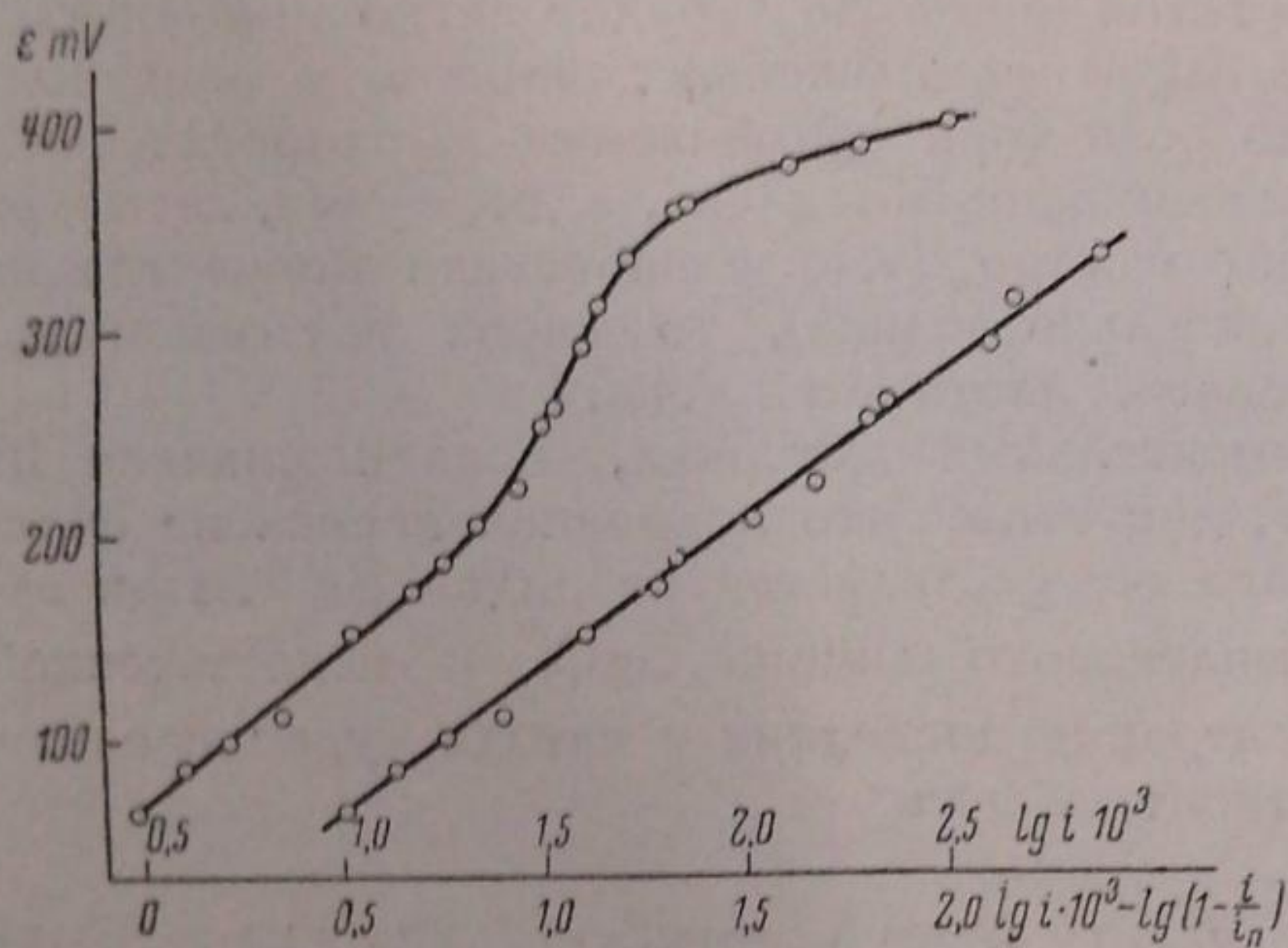


Рис. 2. Катодная поляризация на Pt-электроде.

кривых (в координатах  $\eta$ ,  $\lg i$ ), а именно наличие наряду с предельной плотностью тока прямолинейных участков (см. рис. 1, 2 и 5) с большим угловым коэффициентом порядка 0,15, характерным для замедленного разряда, весьма напоминает кривые, наблюдавшиеся рядом авторов<sup>8</sup> при исследовании анодного растворения водорода.

Изложенное привело нас к допущению, что при перезарядке ионов олова поляризация обусловлена скоростью следующих не-

скольких стадий: диссоциации комплексного аниона, например,  $\text{SnCl}_6^{''}$ , диффузией ионов  $\text{Sn}^{4+}$  и собственно разрядом последних до  $\text{Sn}^{2+}$  (т. е.  $\text{Sn}^{4+} + 2\ominus \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ ). В этом случае связь между поляризацией и плотностью тока будет определяться уравнением<sup>9</sup> (верхний знак для катодного, а нижний знак для анодного процессов):

$$\pm i = k_1 [\text{Sn}^{4+}] \left( 1 \mp \frac{i}{i_n} \right) \cdot \exp \left\{ \frac{-a_1 2F\eta}{RT} \right\} - k_{II} [\text{Sn}^{2+}] \exp \left\{ \frac{a_2 2F\eta}{RT} \right\}, \quad (6)$$

откуда величина катодной поляризации;

$$\eta = a - b \lg i + b \lg \left( 1 - \frac{i}{i_n} - 10^{\eta/0.029} \right), \quad (7)$$

где

$$b = \frac{RT}{2Fa_1 0,4343}$$

требуемую уравнением прямую с угловым коэффициентом  $b=0,16$ . Аналогичные данные, полученные на Pt-катоде (опыт 5) и представленные на рис. 2, были также использованы для проверки уравнения (7). При этом следует отметить худшую воспроизводимость значений  $\eta$ , чем в случае ртутного струйчатого катода. Проверка производилась в координатах:

$$\eta, \left[ \lg i - \lg \left( 1 - \frac{i}{i_n} \right) \right],$$

так как скоростью обратной реакции здесь ( $\eta$  — достаточно отрицательно) можно пренебречь. В этом случае также получена требуемая уравнением (7) прямая, с угловым коэффициентом  $b=0,14$ , близким к предыдущему (см. рис. 2).

### Анодная поляризация

Исследования водородного перенапряжения показывают, что значения  $a_1$  и  $a_2$  колеблются обычно около 0,5. Величина  $a_1$ , вычисленная по вышеприведенным значениям  $b$  (т. е. для процесса  $\text{Sn}^{4+} + 2\text{H} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ ), составляет, однако, 0,18 для ртутного и 0,20 для платинового катодов, т. е. значительно отличается от 0,5. В связи с этим представляло известный интерес изучить анодную поляризацию для перезарядки ионов олова, с тем чтобы проверить и здесь приложимость уравнения (6), а также сопоставить величину  $a_2$  с  $a_1$ , найденной для катодного процесса. Уравнение (6) в этом случае дает:

$$\eta = a + b \lg i - b \lg \left[ 1 - \left( 1 + \frac{i}{i_n} \right) \cdot 10^{-\eta/0,029} \right]. \quad (8)$$

В целях упрощения анализа опытных данных измерения анодной поляризации производились, однако, преимущественно в области больших плотностей тока, при которых скорость обратной реакции уже не играет заметной роли, а уравнение (6) упрощается до

$$E = a + b \lg i. \quad (9)$$

Такие измерения оказались возможными, поскольку предельная плотность тока, в противоположность катодному процессу, здесь (в довольно широком диапазоне сил тока) отсутствовала. Измерения производились только на струйчатом Hg-аноде, так как значения потенциала на Pt оказались крайне неустойчивыми и невоспроизводимыми.

Однако в области больших плотностей тока необходимо уже учесть величину омического падения напряжения, обусловленную неплотной постановкой гребера относительно струйчатого электрода, и ввести соответствующую поправку в величину измеренного потенциала. Для определения этой поправки нами были использованы результаты параллельной работы<sup>10</sup> по изучению поляризации для процесса осаждения металлического олова ( $\text{Sn}^{2+} + 2\text{H} \rightarrow \text{Sn}$ ) из растворов  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnSO}_4$ . Как установлено в этой работе, химическая поляризация для процесса  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{H} \rightarrow \text{Sn}$  отсутствует, а уравнение, связывающее  $E$  с  $i$ , для ртутного струйчатого катода имеет вид:

$$E - iR = 0,029 \lg i + \text{const}. \quad (10)$$

С помощью последней зависимости определялось значение  $R$ , необходимое для анализа анодной поляризации при перезарядке ионов олова. В растворе, предназначенном для изучения процесса  $\text{Sn}^{4+} + 2\text{H} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ , снимался на Hg-катоде участок кривой  $E, i$ , соответствующий осаждению металлического олова ( $\text{Sn}^{2+} + 2\text{H} \rightarrow \text{Sn}$ ). Полученные данные в координатах  $(E - 29 \lg i), i$  давали прямую, угловым коэффициентом которой (10) представляет собой искомое сопротивление  $R$ . Найденное значение  $R$  умножалось на соответствующие  $i$ , и произведение  $i \cdot R$  вычи-

талось из значений анодного потенциала, измеренного для процесса  $\text{Sn}^{2+} - 2\ominus \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ . На рис. 3 в координатах  $E, \lg i$  и  $(E - 29 \lg i), i$  приведены результаты определения  $R$  этим способом для растворов опыта 2 (кривые  $a$ ). Величина  $R$  составляет здесь 1,05. В соответствии с этим значением  $R$  на рис. 4 дан результат анализа данных опыта 2 (анодная поляризация для перезарядки) в координатах  $E - iR, \lg i$ . При этом получена требуемая уравнением (9) прямая  $a'$ , угловой коэффициент которой составляет  $b = 0,039$ . Для иллюстрации воспроизводимости опытных данных на струйчатом электроде на рис. 3 (кривые  $b$ ) и на рис. 4 (прямая  $b'$ ) приведены результаты параллельного опыта 3 с анодом другой поверхности и иного расстояния между концом гребня и струйкой Hg. Значение  $R$  составляло в этом опыте 0,67 (см. рис. 3,  $b$ ). Как видно из рис. 4, прямые  $a'$  и  $b'$  имеют одинаковый наклон и смещены друг относительно друга на величину  $\lg i = 0,2$ , вследствие изменения поверх-

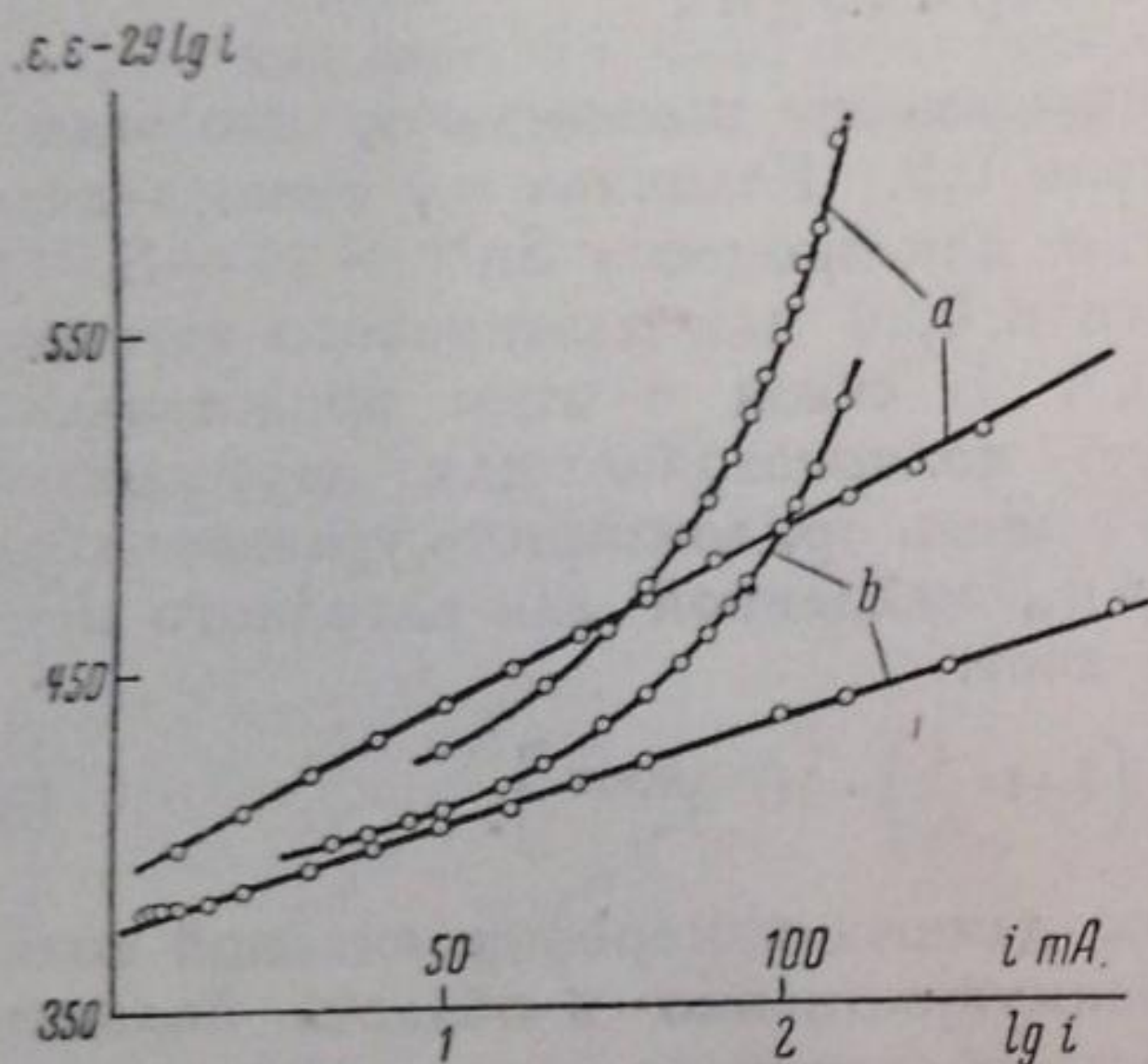


Рис. 3. Определение омического сопротивления между концом гребня и струйкой ртути.

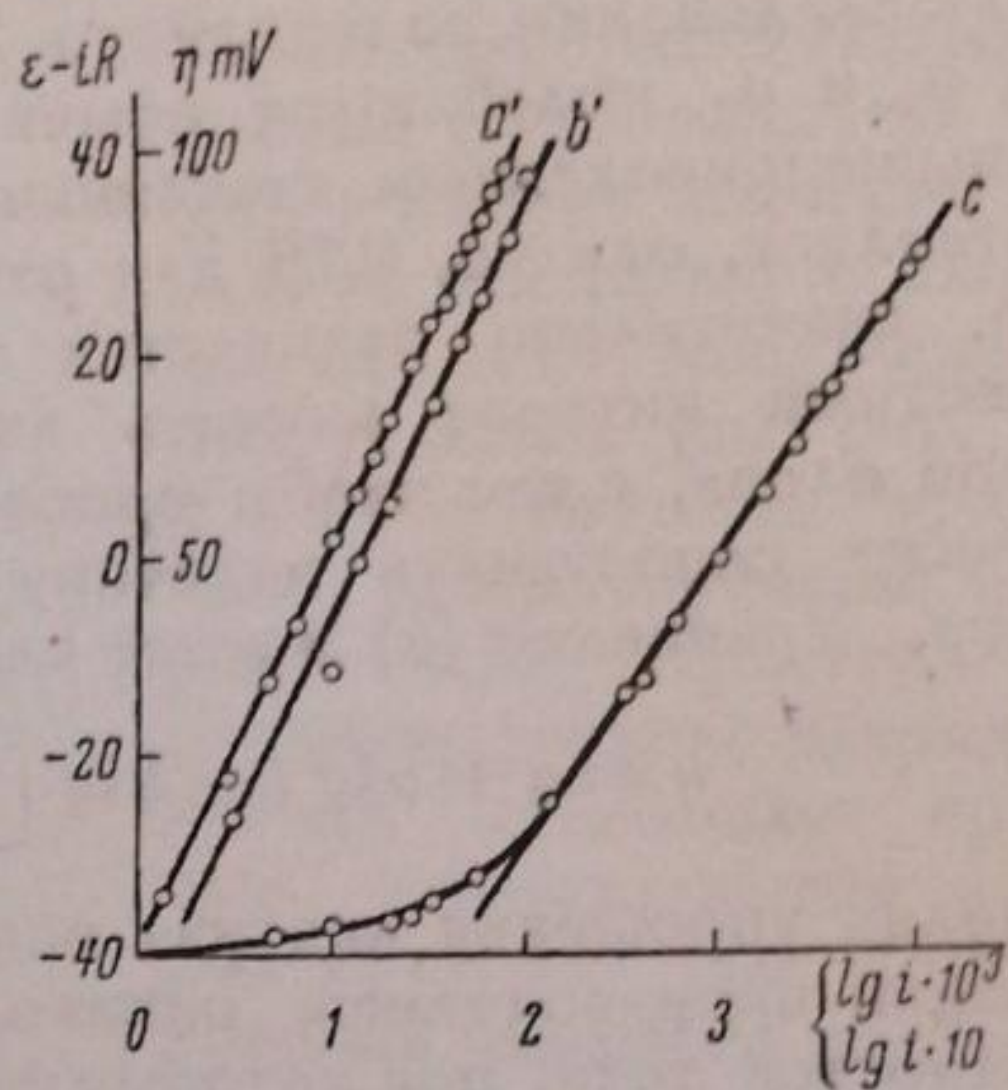


Рис. 4. Анодная поляризация на Hg-электродe.

ности струйки в 1,5 раза. На том же рис. 4 (кривая  $c$ ) приведены результаты опыта 4. Величиной  $i \cdot R$  здесь можно было пренебречь, так как удельная электропроводность раствора была значительной (6 M HCl). Рассмотрение этой кривой показывает, что связь между  $\eta$  и  $\lg i$  переходит в прямолинейную, начиная со значений  $\eta$  порядка 20 mV. С этого момента, очевидно, скорость обратной реакции не играет практически уже никакой роли. Угловым коэффициентом прямолинейного участка  $b = 0,036$  близок к предыдущим значениям (0,039).

Таким образом зависимость катодной и анодной поляризации от плотности тока для процесса перезарядки ионов олова в подкисленных растворах его хлористых солей удовлетворительно охватывается уравнением (6). Необходимо также отметить, что сумма значений  $a_1$  (0,18—0,2) и  $a_2$  (0,75—0,8) в этом случае близка к единице.

### Влияние концентрации HCl

Кроме вышеприведенных опытов, на струйчатом ртутном электроде был проведен еще ряд измерений катодной и анодной поляризации процесса перезарядки ионов олова. Данные этих опытов представлены на рис. 5. В правом верхнем квадранте этой фигуры собраны кривые для катодной поляризации (в координатах  $\eta, \lg i$ ), а в левом верхнем квадранте

анализ этих данных с точки зрения уравнения (7) — прямые в координатах

$$\eta, \left[ \lg i - \lg \left( 1 - \frac{i}{i_n} - 10^{\eta^{0,029}} \right) \right].$$

В левом и правом нижних квадрантах даны соответственно изменения анодного потенциала  $E$  с силой тока  $i$  и связь  $E$  с  $\lg i$  для больших  $\eta$ . В тех случаях, когда катодная и анодная поляризации изучались для одного и того же раствора, точки кривых имеют одинаковые обозначения (квад-

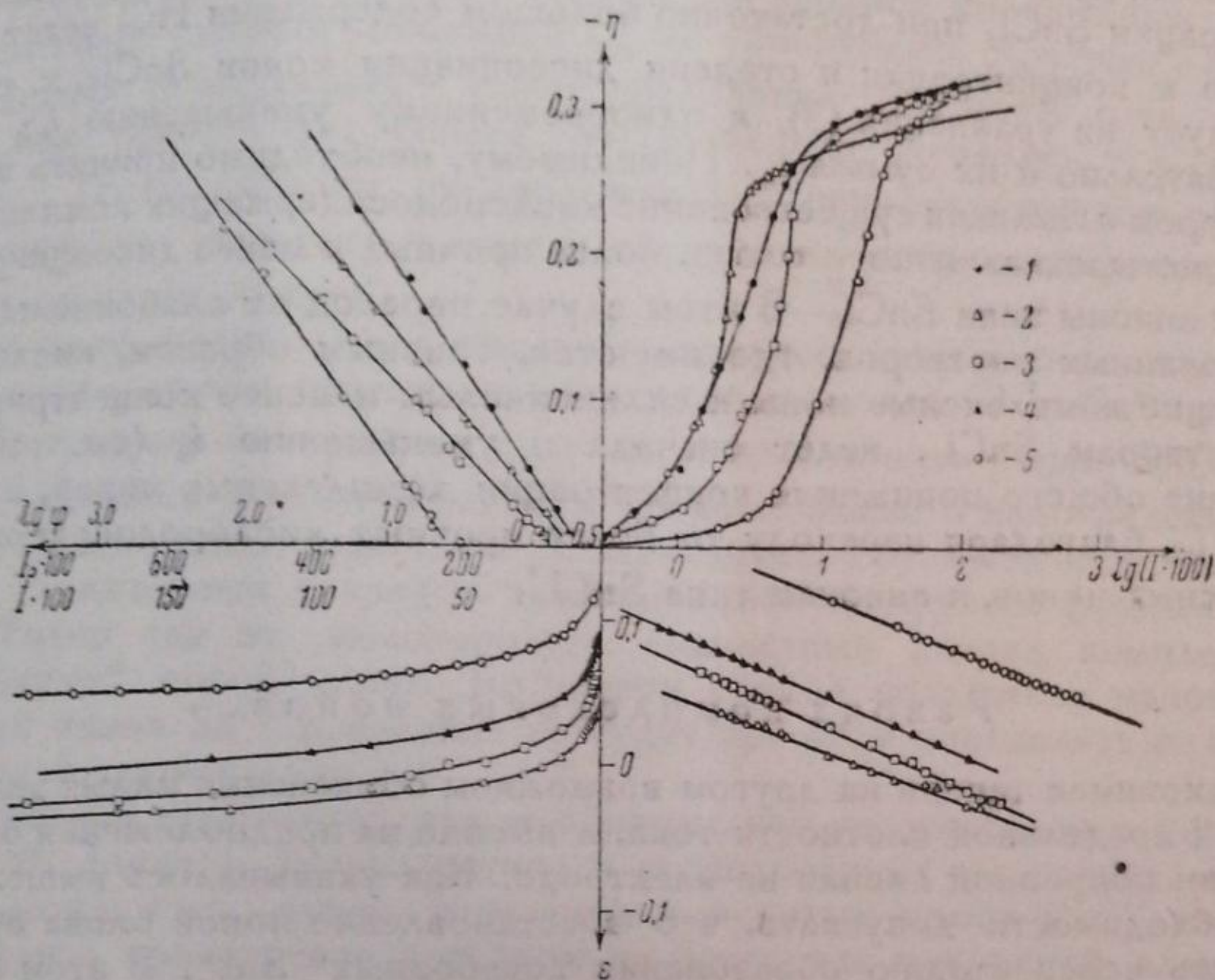


Рис. 5. Влияние концентрации соляной кислоты.

раты, треугольники и т. п.). Величины катодных предельных плотностей тока и коэффициенты  $b$  для различных составов электролита сопоставлены в нижеследующей табл. 2.

Таблица 2

№ опыта, обозначение точек <sup>1)</sup>	Состав электролита			Катодная пред. плотн. тока, $\text{mA} \cdot 10^{-2}$ на $0,15 \text{ см}^2$	Коэффициент $b$	
	$\text{SnCl}_4$	$\text{SnCl}_2$	$\text{HCl}$		для катодного процесса	для анодного процесса
6 (1)	6 N	1,5 N	Слабо подкисл.	7,0	0,146	—
7 (2)	4,4 N	1,1 N	0,5 N	2,8	0,12	0,037
8 (3)	2,8 N	0,7 N	1,5 N	6,8	0,10	0,043
9 (4)	2,2 N	0,54 N	1,0 N	—	—	0,042
10 (5)	1,4 N	0,35 N	4,6 N	28	0,140	0,038

<sup>1)</sup> См. рис. 5.

Как видно из этой таблицы, а также рис. 5, коэффициент  $b$  для анодной поляризации меньше меняется с составом раствора, чем  $b$  для катодной поляризации. При этом, однако, наименьшее  $b$  для катодной поляризации (опыт 8) соответствует наибольшему  $b$  для анодной, т. е. значение  $\alpha_1 + \alpha_2$  стремится остаться равным единице.

Характерным обстоятельством, отмеченным также Ферстером и Ямасаки, является рост предельных плотностей тока при увеличении содержания HCl, несмотря на уменьшение концентрации SnCl<sub>4</sub>. Объяснить эту закономерность, исходя из существования только одного типа комплексного аниона, представляется затруднительным. Действительно уменьшение концентрации SnCl<sub>4</sub> при достаточно большом содержании HCl ведет к понижению и концентрации и степени диссоциации ионов SnCl<sub>6</sub><sup>''</sup>, т. е., как это следует из уравнения (3), к одновременному уменьшению  $i_{nk}$  и  $i_{no}$ , а следовательно и их суммы  $i_n$ . Повидимому, необходимо принять вместе с Ферстером и Ямасаки существование кислородосодержащих комплексных анионов четырехвалентного олова, более прочных и менее диссоциированных, чем анионы типа SnCl<sub>6</sub><sup>''</sup>. В этом случае переход от слабокислых концентрированных растворов, где имеются, главным образом, кислородосодержащие комплексные ионы к сильнокислым и менее концентрированным растворам SnCl<sub>4</sub>, ведет сначала к уменьшению  $i_n$  (см. табл. 2), вследствие общего понижения концентрации комплексных ионов, а затем к росту  $i_n$ , благодаря переходу от более прочных кислородосодержащих комплексных ионов, к анионам типа SnCl<sub>6</sub><sup>''</sup>.

#### Разряд комплексных ионов

Остановимся теперь на другом возможном объяснении малых значений катодной предельной плотности тока, а именно на предположении о существовании покровной пленки на электроде. Как указывалось выше, здесь нет необходимости допускать, что восстановление ионов олова обязано проходить через стадию образования „свободных“ Sn<sup>4+</sup>. В этом случае его можно рассматривать как результат прямого разряда комплексных анионов, например, типа SnCl<sub>6</sub><sup>''</sup>. Величина концентрационной поляризации при этом может быть очень значительной<sup>11</sup> и сильно меняется с плотностью тока, так как она будет обусловлена не только большим уменьшением концентрации SnCl<sub>6</sub><sup>''</sup> в порах пленки, но и значительным ростом в этих порах концентрации продуктов разряда, т. е. ионов Cl<sup>'</sup> и Sn<sup>2+</sup>. Действительно, в этом случае значение электродного потенциала с учетом только концентрационной поляризации равняется:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[SnCl_6'']_{k_1 a}}{[Sn^{2+}]_{k_1 a} \cdot [Cl']^6} = a + \frac{RT}{2F} \ln(1 \mp k_1 i) - \frac{RT}{2F} \ln(1 \pm k_2 i) - 6 \frac{RT}{2F} \ln(1 \pm k_3 i) \quad (11)$$

[верхний знак относится к катодному, а нижний знак к анодному процессу]. Но это предположение способно объяснить наблюдаемую катодную поляризацию только при допущении, что  $k_3 \gg k_1$  и  $k_2 \gg k_1$ , а  $k_1$  достаточно велико ( $K_1 i \approx 1$ ). Действительно уравнение (11) в этом случае может быть записано в виде:

$$E = a_1 + \frac{RT}{2F} \ln(1 - k_1 i) - 7 \frac{RT}{2F} \ln i. \quad (12)$$

Большая величина  $k_1$  ( $= \frac{1}{i_n}$ ) поясняет появление малых предельных плотностей тока, а наблюдаемая на опыте, в основном простая логарифмическая связь  $E$  с  $i$  с большим угловым коэффициентом (0,16) вполне выте-

кает из последнего члена уравнения (12), где  $b$  при комнатной температуре составляет  $0,21 \left( = \frac{7RT}{2F0,4343} \right)$ .

Из этих необходимых допущений ( $k_3 \gg k_1$  и  $k_2 \gg k_1$ ), однако, следует, что (для сравнимых концентраций  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{HCl}$ ) при анодном процессе также должна существовать предельная плотность тока, величина которой значительно меньше или в крайнем случае одного порядка с катодной  $i_n$ . Как видно из приведенных опытных данных, даже самая большая катодная  $i_n = 28 \cdot 10^{-2}$  (опыт 10) во много раз меньше плотностей тока  $i = 1000 \cdot 10^{-2}$ , при которых для анодной поляризации сколь-либо заметного влияния возможной  $i_{na}$  не обнаружено. Другими словами, если анодная поляризация и имеет предельную плотность тока, то она значительно превосходит (более чем в 30 раз) катодную, т. е.  $k_3 \leq k_1$  и  $k_2 \leq k_1$ . Таким образом предположение о непосредственном разряде  $\text{SnCl}_6''$ , диффузия которого к катоду затруднена покровной пленкой, не отвечает опытным данным.

Отсутствие малых  $i_n$  для анодного процесса необходимо влечет за собой вывод о малом изменении концентрации ионов  $\text{Cl}'$  и  $\text{Sn}^{2+}$  у электрода. Последнее же требует того же и для концентрации  $\text{SnCl}_6''$ . По этим же причинам должно отпасть и предположение о непосредственном разряде комплексных анионов с поляризацией, обусловленной одновременно и замедленным разрядом и замедленной диффузией (пленка) этих ионов. Точно так же маловероятен совместный разряд комплексных и „свободных“ ионов олова. Во всяком случае вследствие малой концентрации ионов  $\text{Sn}^{4+}$  последние не будут при этом определять величину электродной поляризации.

Изложенное показывает, таким образом, что восстановление четырехвалентного олова в двухвалентное в исследованных растворах, совершается, повидимому, путем перезарядки простых ионов ( $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ ). Эventуальное присутствие при этом на электроде покровной пленки не меняет этого обстоятельства, т. е. не приводит к непосредственному разряду комплексных анионов, но может ухудшить воспроизводимость опытных данных или даже затруднять измерения (например, Pt-электрод).

### Выводы

1. Проведены измерения катодной и анодной поляризации для процесса перезарядки ионов олова в растворах, содержащих различные концентрации  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{HCl}$ . При этом для устранения затруднений, связанных с предполагаемым образованием покровной пленки, измерения производились преимущественно на струйчатом ртутном электроде.
2. На основании анализа полученных данных сделано заключение, что процесс перезарядки ионов олова протекает путем непосредственного разряда простых ионов ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) и сопровождается поляризацией, обусловленной, повидимому, замедленной диссоциацией комплексных анионов четырехвалентного олова, диффузией ионов  $\text{Sn}^{4+}$  и замедленным разрядом простых ионов.
3. Уравнение, выведенное, исходя из этих посылок (т. е. для малых, но сравнимых между собой констант скоростей перечисленных выше трех стадий), находится в согласии с экспериментальными данными.

Свердловск  
Уральский индустриальный институт  
Лаборатория теоретической электрохимии

Поступило в редакцию  
29 октября 1938 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Karaoglanoff, Z. Elektrochem., **11**, 489, 1905; **12**, 5, 1906.
2. M. Le Blanc, Abh. D. V. G., 1910.
3. W. Moll, Z. physik. Chem., **175**, 353, 1936.
4. Erday-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., **157**, 165, 1931; Kohlschütter, Z. Electrochem., **38**, 213, 1932.
5. F. Foerster, Z. physik. Chem., **62**, 129, 1908; **146**, 8, 177, 1930; **151**, 321, 1930; E. Müller, Z. Elektrochem. **35**, 222, 1929; G. Grube, Z. Elektrochem., **18**, 189, 1912; **37**, 321, 1931; **38**, 117, 1932.
6. F. Foerster u. Jamasaki, Z. Elektrochem., **17**, 361, 1911.
7. О. Есин, М. Лошкарев и К. Софийский, Журнал физич. химии, **10**, 132, 1937; Acta Physicochimica URSS, **7**, 433, 1937; М. Лошкарев и О. Есин, Журнал общей химии, **8**, 510, 1938.
8. Hammet, J. Am. Chem. Soc., **46**, 7, 1924; M. Volmer u. H. Wick, Z. physik. Chem., **172**, 429, 1935; Ройтер и Полуян, Журнал физич. химии, **7**, 775, 1936.
9. М. Лошкарев и О. Есин, Журнал физич. химии, **11**, 410, 1938; Acta Physicochimica URSS, **8**, 189, 1938.
10. М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, Журнал общей химии (в печати).
11. О. Есин и А. Матанцев, Z. physik. Chem., **174**, 384, 1935; О. Есин и Е. Алфинова, Журнал физич. химии, **8**, 137, 1936; Журнал общей химии, **7**, 2030, 1937; О. Есин и Т. Беклемешева, Журнал физич. химии, **10**, 145, 1937.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ

### II. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЦИНКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

В. А. Ройтер, Е. С. Полуян и В. А. Юза

В предыдущей нашей работе<sup>1</sup>, на основании осциллографического изучения поляризации железного электрода был сделан вывод, что механизм поляризации металлов аналогичен таковому для водородного электрода и что кажущееся различие объясняется несовершенством применявшейся методики измерений, не учитывающей изменений поверхности электрода при поляризации.

Представлялось интересным подвергнуть эти выводы проверке на металле, не имеющем таких аномалий в электрохимическом поведении, как железо.

В качестве объекта изучения был взят цинк в концентрированном растворе сернокислого цинка, как металл, обладающий химической поляризацией и вместе с тем дающий устойчивое значение равновесного потенциала в состоянии покоя.

#### Аппаратура, методика и объекты измерений

Испытуемый электрод представлял собою плоскость раскола монокристалла цинка. Монокристаллы готовились по комбинированному методу Таммана и Бриджмана (см., например, Штрауманис<sup>2</sup>) в ампулах, диаметром в 6 мм с капилляром  $d = 1$  мм. Химически чистый цинк, употреблявшийся для изготовления монокристаллов, подвергался предварительно четырехкратной фракционированной перегонке в высоком вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм). Раскалывание кристалла производилось после охлаждения его до температуры жидкого кислорода. Боковая поверхность электрода покрывалась парафином. Приготовленный таким образом цинк видимо не растворялся даже в достаточно концентрированных растворах кислоты, что позволяло работать с ним в подкисленных растворах.

Устройство электролитической ячейки показано на рис. 1. Измерения производились обычно в атмосфере азота, струей которого осуществлялось также перемешивание раствора. Поляризующим электродом служил электрод из такого же цинка, сравнительным — электрод из амальгированного химически чистого цинка (Кальбаум). Электролитом служил 0,5 N раствор  $ZnSO_4$  (химически чистого, дважды перекристаллизованного), обычно слегка подкисленный  $H_2SO_4$ . Работа производилась на осциллографической установке, описанной в упоминавшейся выше работе.

#### Результаты эксперимента

На монокристалле цинка было снято свыше 50 осциллограмм включения и выключения поляризации как в анодной, так и в катодной области в разных условиях.

Прежде всего следует отметить резко выраженное влияние на форму осциллограмм включения явления „сверхполяризации“. Это влияние наблюдается как на свежей поверхности раскола кристалла, так и на поверх-

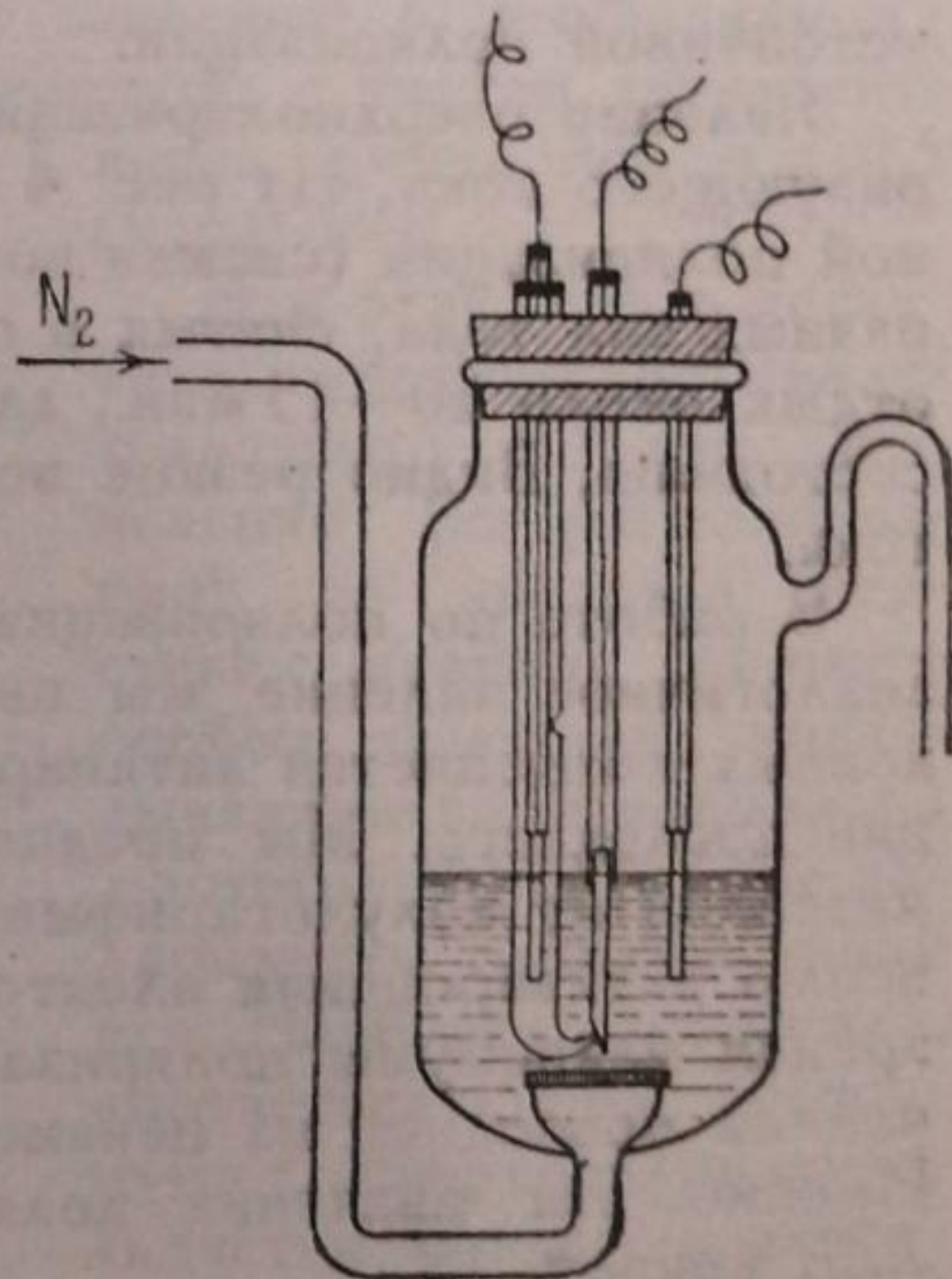


Рис. 1.



ности, достаточно долго находившейся в растворе и подвергавшейся ранее поляризации, увеличивается с повышением силы тока и в одинаковой мере характерно как для катодной, так и для анодной области.

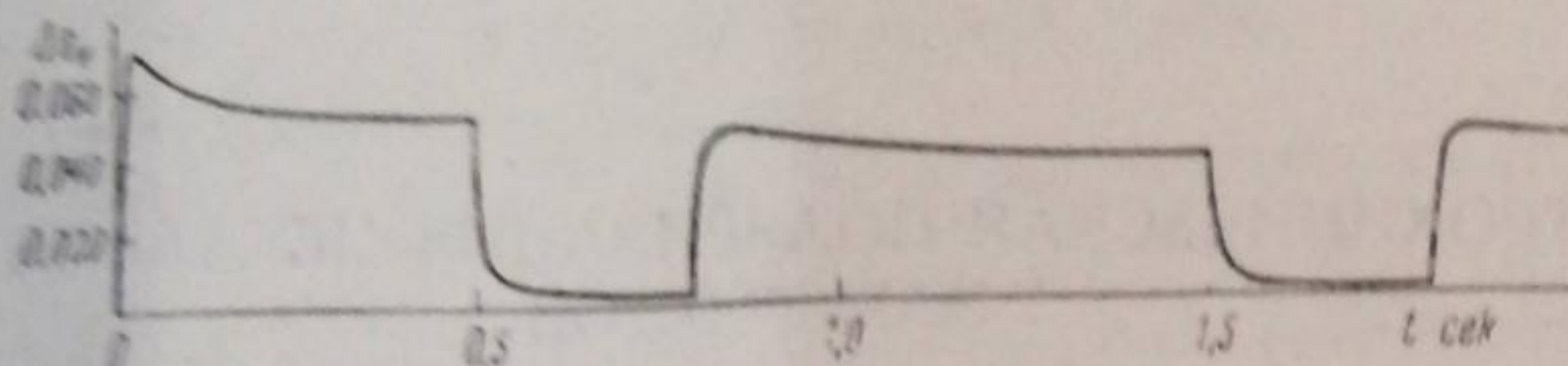


Рис. 2.

На рис. 2 приведен пример анодной, а на рис. 3 — катодной осциллограммы, снятых в один и тот же день, при силе тока  $4 \cdot 10^{-4}$  А. Раствор  $ZnSO_4$  (0,5 N) слегка подкислен (0,005 N  $H_2SO_4$ ). Поверхность электрода — работавшая. Значения  $\Delta E$  отсчитываются по отношению к потенциалу амальгамированного цинкового электрода в данном растворе. Для того чтобы уместить всю кривую на одном графике, масштаб по оси времени сильно сокращен.

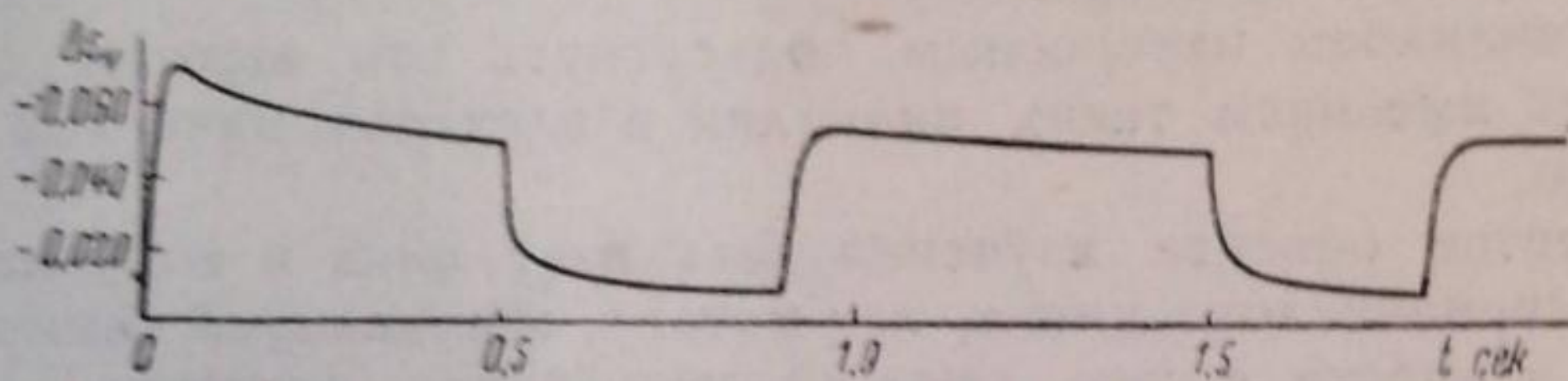


Рис. 3.

Из приведенных графиков видно, что резкая сверхполяризация при первом включении, при последующих включениях, производимых через короткие промежутки после первого, сильно уменьшается и к третьему включению заметна уже очень мало. Одновременно с уменьшением сверхполяризации от включения к включению падает несколько и величина устойчивой поляризации.

Явление сверхполяризации выступает тем резче, чем выше сила поляризующего тока. На рис. 4 приведен ряд осциллограмм включения анодной поляризации (свежая поверхность раскола, раствор нейтральный) для разных сил тока, снятых в один день. Между опытами электроду давался отдых около 10—15 мин., для возвращения электрода к первоначальному состоянию. Видно резкое возрастание максимумов при увеличении силы тока.

В работе по поляризации железного электрода, где мы наблюдали аналогичное явление, мы высказали предположение, что такой характер кривых объясняется активированием поверхности металла при поляризации последнего. Мы предположили, что отклонение  $I, \Delta E$  кривых для металлов от полулогарифмической формы объясняется различной степенью активирования электрода при разных силах тока. С этой точки зрения максимумы поляризации на рис. 4 соответствуют предельным значениям последней на неизменной поверхности при разных силах тока. Именно эти значения должны быть использованы для построения  $I, \Delta E$  кривой.

При обычном же методе снятия кривой  $I, \Delta E$ , когда измерение потенциала производится после достижения устойчивой поляризации, для каждой точки кривой состояние поверхности различно, что и вызывает искажение. Косвенное подтверждение этого мы находим в наших опытах по исследованию  $I, \Delta E$  кривых на цинке, проведенных нами в данной работе. Было снято большое количество кривых, преимущественно анодной поляризации, как на монокристаллическом, так и на поликристалли-

ческом химически чистом цинке. Кривые анодной поляризации имеют все один и тот же характер. Пример такой кривой приведен на рис. 5.

Мы видим, что кривая, снятая в одном направлении, от малых сил тока к большим, обычно не совпадает с кривой, снятой в обратном направлении.

Это объясняется, с нашей точки зрения, тем, что при снятии кривой от малых сил тока к большим, поверхность активизируется, и в конце кривой она уже не та, что в начале. При обратном ходе поверхность не успевает при переходе от точки к точке вернуться в первоначальное состояние, остается несколько активнее последнего, что соответствует меньшим значениям поляризации в кривой обратного хода по сравнению с кривой прямого.

При этом обычно кривая ни прямого хода, ни обратного не удовлетворяет полулогарифмической зависимости между  $I$  и  $\Delta E$ .

Более наглядно этот вывод подтверждается рис. 6, где мы изобразили анодную  $I, \Delta E$  кривую по данным осциллограмм, приведенных на рис. 4. В качестве значений  $\Delta E$  для каждой силы тока мы взяли максимальные значения поляризации для каждой осциллограммы, считая, как было отмечено выше, что в этом случае состояние поверхности не успевает еще измениться.

Действительно, как видно из рисунка, получается вполне удовлетворительная линейная зависимость между  $\Delta E$  и  $\lg I$ , причем тангенс угла наклона прямой (0,064) почти соответствует значению  $b$ , вычисляемому по Фольмеру и Эрдей-Груц для данной температуры с учетом двухвалентности цинка при  $\alpha = 0,5$  ( $b = 0,060$ ).

Эти результаты достаточно убедительно свидетельствуют о том, что явление „сверхполяризации“ не является следствием влияния каких-то особых факторов, накладывающихся на нормально протекающий процесс поляризации и искажающий его. Наоборот, потенциал, соответствующий максимуму сверхполяризации, является более характер-

ной для поляризуемого электрода величиной. Дальнейшее изменение состояния поверхности приводит к тому, что на электроде процессы начинают протекать быстрее, потенциал поляризации падает, достигая со временем устойчивого значения, представляющего более сложную функцию от силы тока, чем это интерпретируется обычно в тех или иных теориях поляризации.

Мы исследовали несколько детальнее это явление „активирования“ электрода во время поляризации. Как уже было отмечено выше (рис. 4),

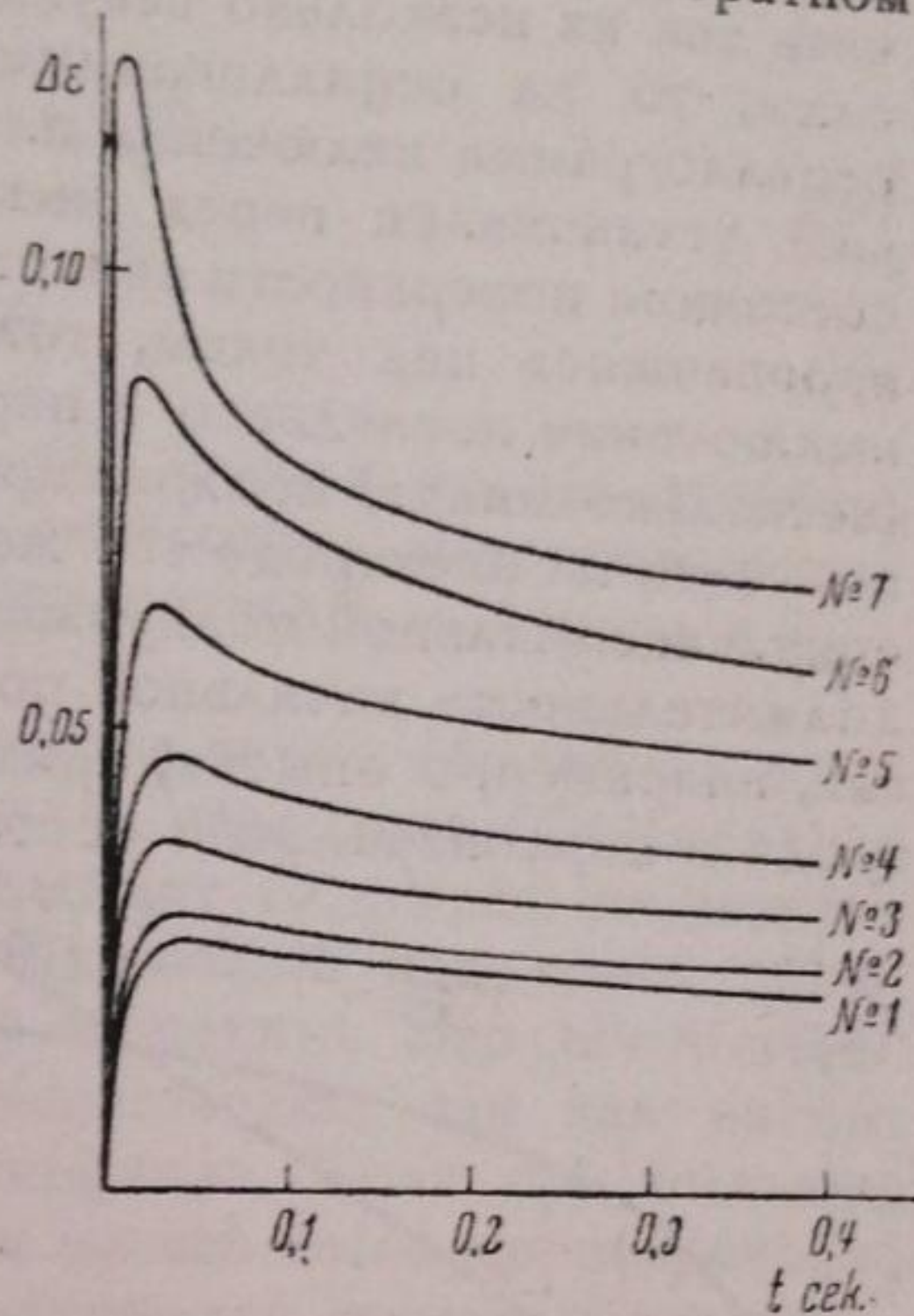


Рис. 4. Зависимость вида осциллограмм от силы поляризующего тока. Кривые № 1—7 представляют осциллограммы включения анодной поляризации для соответственно сил тока: 2,13; 2,56; 3,41 4,31; 7,77; 18,0;  $69,5 \cdot 10^{-5}$  А.

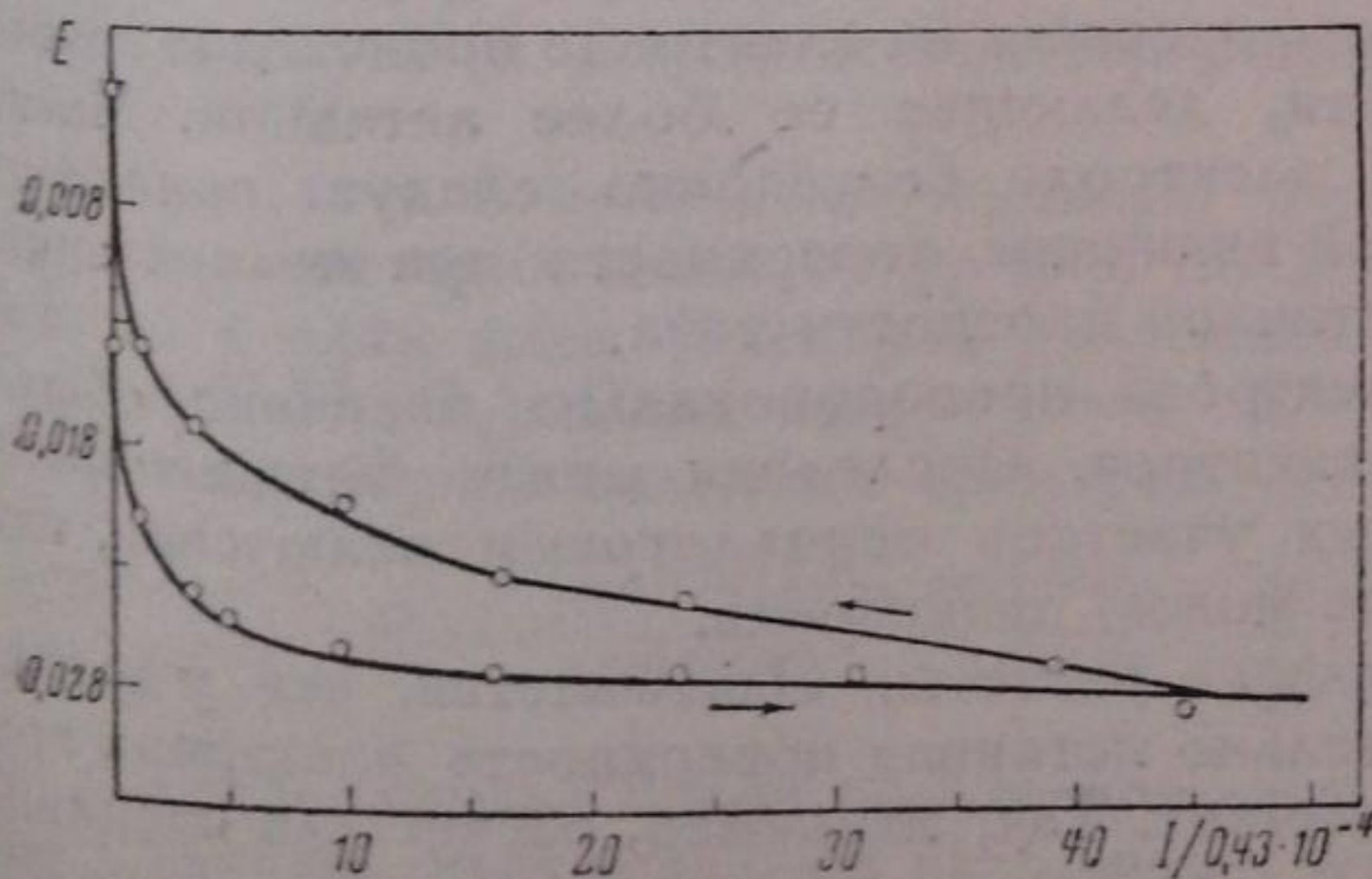


Рис. 5.

степень активирования зависит от силы тока. Время, нужное для достижения устойчивой поляризации, является довольно большим. Так, например, для  $I = 4 \cdot 10^{-4}$  А устойчивое значение поляризации достигается только через 2 мин. Если, достигнув этого значения поляризации, выключить ток на несколько секунд и вновь включить ток той же или меньшей силы, то на осциллограмме этого включения максимум отсутствует, осциллограмма включения плавно достигает значения потенциала, который установился перед выключением тока. Таким образом активное состояние поверхности является достаточно устойчивым, и электрод, активировавшись под током, только очень постепенно возвращается после выключения последнего в первоначальное состояние. После длительной (несколько минут) поляризации требуется несколько часов покоя, чтобы получить на электроде тот же характер кривой включения и ту же величину максимальной поляризации, как при первом включении. Если продолжительность начальной поляризации была небольшой (порядка 1 сек.), как, например, в опытах, приведенных на рис. 4, для возвращения электрода в первоначальное состояние достаточно нескольких минут.

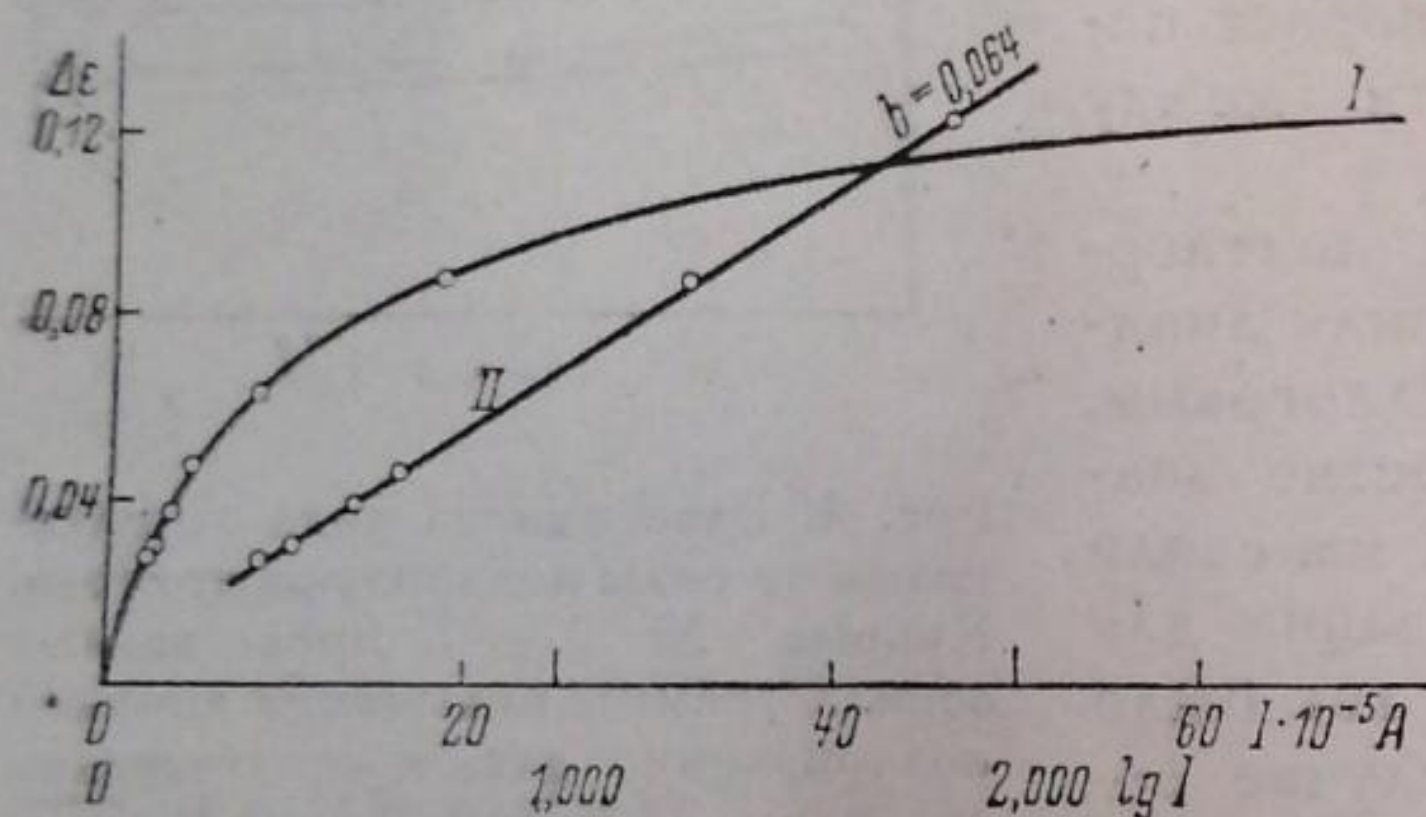


Рис. 6. I —  $\Delta E, I$  — кривая, построенная по максимумам осциллограмм рис. 4; II — эта же кривая в координатах  $\Delta E, \lg I$ .

обычного типа, так как кислота разрушала бы последнюю и это должно было бы вести к понижению максимумов. Очевидно, под влиянием протекания анодного или катодного процесса на электроде происходит какое-то формирование поверхности, делающее ее более активной. Часть этого эффекта на цинковом электроде безусловно следует приписать простому увеличению истинной величины поверхности при поляризации, приводящему к понижению истинной плотности тока.

Истинная поверхность электрода пропорциональна величине общей емкости последнего, как конденсатора. Последняя может быть измерена из наклона линейных начальных участков осциллограмм включения, где процессами деполяризации еще можно пренебречь.

Мы произвели соответствующие расчеты. Оказывается, что у цинка, в отличие от железа, действительно истинная поверхность электрода при поляризации значительно возрастает. Так, например, расчет для осциллограммы, приведенной на рис. 2, дает для емкости при первом включении значение 65  $\mu\text{F}$ , при втором 119 и при третьем — 141. Такое увеличение поверхности, снижая истинную плотность тока, естественно должно вести к понижению поляризации. Однако трудно ожидать, чтобы характер кривых объяснялся одним этим обстоятельством. Так, например, из рис. 4 и 6 легко рассчитать, что для того, чтобы объяснить снижение поляризации на кривой 7 (рис. 4) одним увеличением поверхности, нужно допустить, что за время опыта (0,4 сек.) последняя увеличивается более, чем в 7 раз. Подобного увеличения емкости мы в своих опытах не наблюдали. Более однозначный ответ на поставленный вопрос можно получить, подвергнув полученные осциллограммы количественной обработке

Для выяснения вопроса, не является ли подобное активирование поверхности следствием разрушения при поляризации окисной пленки, существование которой можно предположить в нейтральном растворе, мы провели подобные же исследования и в подкисленных растворах (0,005—0,008 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Оказалось, что подкисление не изменяет характера явления. Это говорит против предположения о роли окисной пленки, по крайней мере

по методу, изложенному в нашей статье о поляризации железного электрода<sup>1</sup>.

Для осциллографических поляризационных кривых нами выведены уравнения для осциллограмм включения и для осциллограмм выключения тока катодной и анодной поляризации:

$$\frac{d\Delta E}{dt} = \pm K \left( C - e^{-\frac{\Delta E}{b'}} + e^{\frac{\Delta E}{b'}} \right) \quad (1)$$

$$\frac{d\Delta E}{dt} = \pm K \left( e^{-\frac{\Delta E}{b'}} - e^{\frac{\Delta E}{b'}} \right) \quad (2)$$

Проверка приложимости этих уравнений для случая железа потребовала поправок и некоторых ограничений, вызванных несоответствием измеряемого потенциала покоя и равновесного потенциала железа и другими осложняющими факторами.

Потенциал покоя монокристаллического цинка также обычно не соответствует равновесному потенциалу цинка<sup>1</sup>), несколько благороднее последнего. Разница эта невелика, редко превышает 10 mV, но изменяется часто от опыта к опыту. Обычно после поляризации потенциал покоя монокристалла приближается к равновесному значению. Это обстоятельство затрудняет обработку осциллограмм выключения, так как вносит неопределенность в величину исходного потенциала. Если при больших поляризациях, наблюдавшихся у железа, этим можно было пренебречь, то при небольших поляризациях на цинковом электроде данное обстоятельство приводит к заметным неточностям.

Поэтому мы подвергли обработке лишь осциллограммы включения поляризации, где потенциал измерялся непосредственно по сравнению с амальгамированным электродом.

Оказалось, что все осциллограммы включения как в катодной, так и в анодной области хорошо удовлетворяют уравнению:

$$Kt = \frac{\mp b'}{\frac{\Delta E_{\infty}}{e^{-\frac{\Delta E_{\infty}}{b'}} + e^{\frac{\Delta E_{\infty}}{b'}}}} \ln \frac{e^{-\frac{\Delta E}{b'}} + e^{\frac{\Delta E}{b'}}}{e^{\frac{\Delta E}{b'}} - e^{-\frac{\Delta E}{b'}}}, \quad (3)$$

получающемуся в результате интегрирования уравнения (1), при значении  $a = 0,5$ .

На рис. 7 и 8 приведены примеры обработки катодных и анодных осциллограмм включения по ур-нию (3) для одного из опытов, проведенного в один день. Электрод работавший, раствор слегка подкислен ( $\sim 0.005 N H_2SO_4$ ). Сила тока —  $I = 4 \cdot 10^{-4} A$ .

На оси абсцисс отложено время, на оси ординат  $\lg R$

$$R = \frac{10^{-16,65\Delta E_{\infty}} + 10^{16,65\Delta E}}{10^{16,65\Delta E_{\infty}} - 10^{16,65\Delta E}} \cdot \frac{10^{16,65\Delta E_{\infty}} - 10^{16,65\Delta E_1}}{10^{-16,65\Delta E_{\infty}} + 10^{16,65\Delta E_1}},$$

где  $\Delta E_1$  — потенциал покоя по отношению к равновесному. Точки достаточно хорошо укладываются на прямые, что говорит за применимость ур-ния (3) и, следовательно, теории замедленности разряда — ионизации.

Кривые I, II и III как на одном, так и на другом рисунке получены обработкой трех, последовательно, одна за другой, снятых осциллограмм, подобно случаю, изображенному на рис. 2. Из тангенса угла наклона прямых вычислялись значения  $K$ .

В табл. 1 и 2 приведены значения  $t$  и  $\Delta E$  для осциллограмм, послуживших для построения графиков на рис. 7 и 8, и вычисленные значения  $K$  и общей емкости электрода  $C_s$  в  $F$ .

<sup>1</sup>) Если за значение равновесного потенциала принять устойчивый потенциал покоя химически чистого амальгамированного цинка в данном растворе.

Таблица 1  
Катодная поляризация  
 $I = 4 \cdot 10^{-4}$  А

Первое включение		Второе включение		Третье включение	
$t$	$\Delta E$	$t$	$\Delta E$	$t$	$\Delta E$
0,000	-0,012	0,000	0,002	0,000	0,003
0,006	0,017 $K = 0,42$	0,006	0,020 $K = 0,66$	0,006	0,018 $K = 0,65$
0,011	0,043	0,011	0,032	0,011	0,030
0,017	0,057 $C_S = 0,66 \cdot 10^{-4}$	0,017	0,038 $C_S = 1,23 \cdot 10^{-4}$	0,017	0,036 $C_S = 1,60 \cdot 10^{-4}$
0,023	0,063	0,023	0,043	0,023	0,041
0,029	0,066	0,029	0,045	$\infty$	0,043
$\infty$	0,067	$\infty$	0,046		

Таблица 2  
Анодная поляризация  
 $I = 4 \cdot 10^{-4}$  А

Первое включение		Второе включение		Третье включение	
$t$	$\Delta E$	$t$	$\Delta E$	$t$	$\Delta E$
0,000	0,012	0,000	0,006	0,000	0,006
0,005	0,047 $K = 0,44$	0,005	0,025 $K = 0,68$	0,005	0,023 $K = 0,68$
0,008	0,057	0,008	0,034	0,008	0,031
0,010	0,062 $C_S = 0,55 \cdot 10^{-4}$	0,010	0,039 $C_S = 1,04 \cdot 10^{-4}$	0,010	0,036 $C_S = 1,21 \cdot 10^{-4}$
0,015	0,071	0,015	0,047	0,015	0,043
0,019	0,073	0,019	0,0495	0,019	0,046
$\infty$	0,074	$\infty$	0,052	$\infty$	0,049

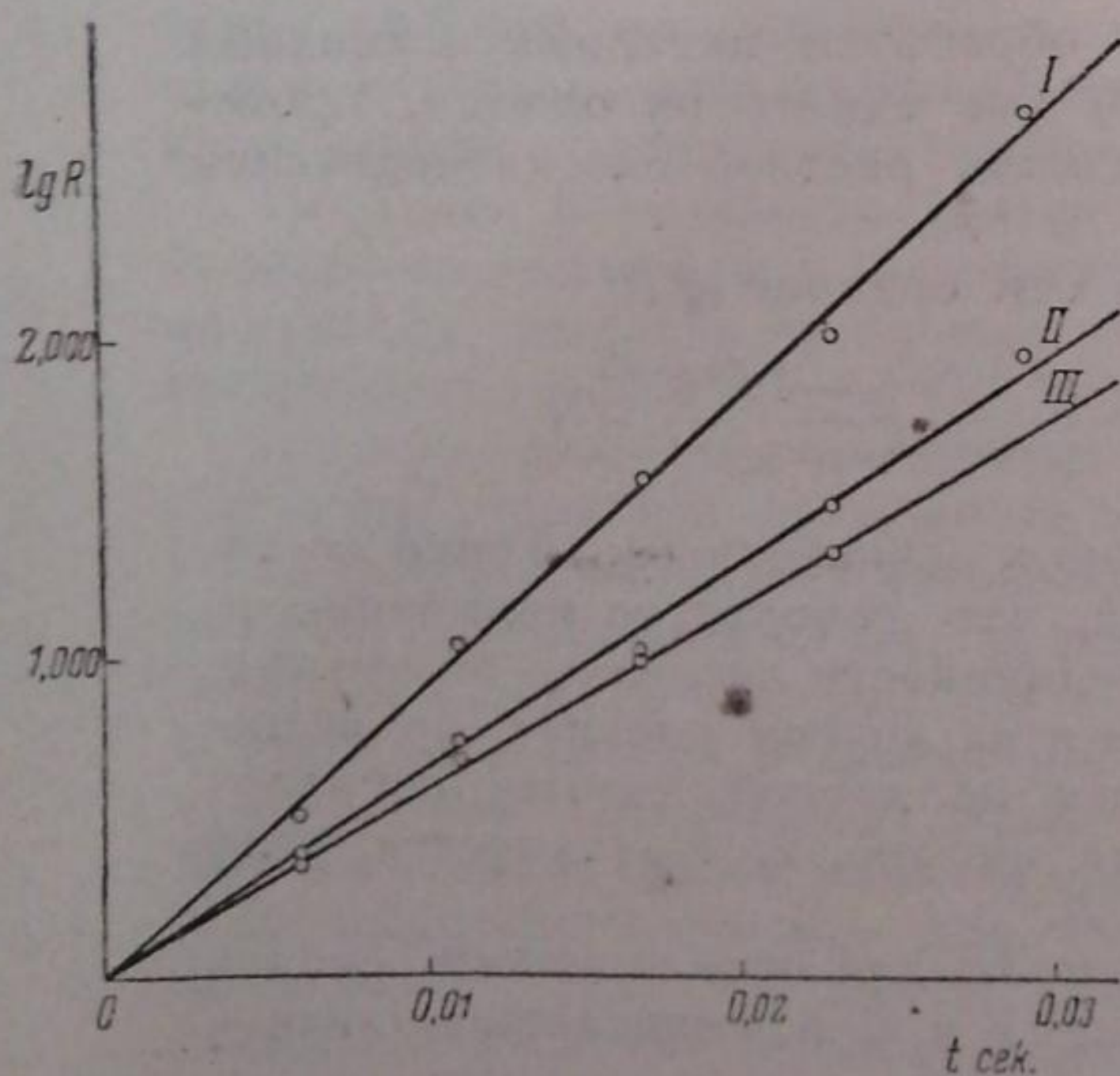


Рис. 7. Пример катодных осциллограмм включения в координатах  $\lg R, t$ . I — осциллограмма первого включения, II — второго, III — третьего.

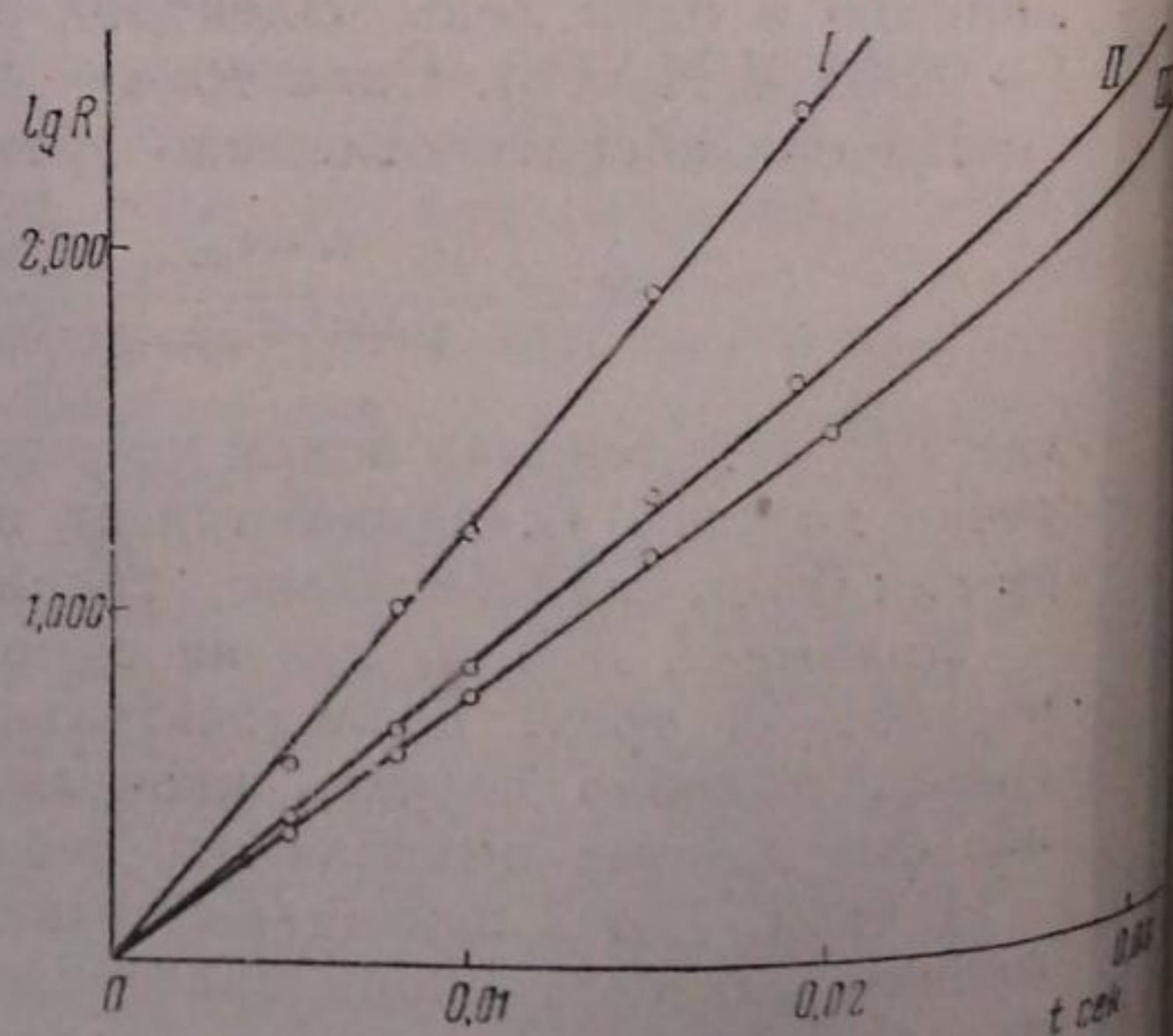


Рис. 8. Пример анодных осциллограмм включения в координатах  $\lg R, t$ . I — осциллограмма первого включения, II — второго, III — третьего.

Значение величины  $K$ , характеризующей активность электрода, резко возрастает после первого опыта и при дальнейших опытах остается постоянным. Значение  $C_s$ , характеризующее истинную величину поверхности, продолжает расти на протяжении всех трех включений. Следует также отметить, что значения  $K$ , вычисленные из осциллограмм катодной и анодной поляризации, совпадают по величине, как этого требует теория.

Осциллограммы, снятые на свежей поверхности раскола, дают тот же характер кривых и отличаются только несколько более высоким значением  $K$  и значительно меньшим значением  $C_s$ , приближающимся по порядку величины к значениям для идеально гладкой поверхности.

Таблица 3

Анодная поляризация на свежей поверхности монокристалла

$t$	$\Delta E$
0,009	0,009
0,001	0,013
0,003	0,018
0,004	0,023
0,006	0,028
0,009	0,033
0,012	0,038
0,017	0,043
$\infty$	0,047

$K = 0,68$   
 $C_s = 0,10 \cdot 10^{-4}$

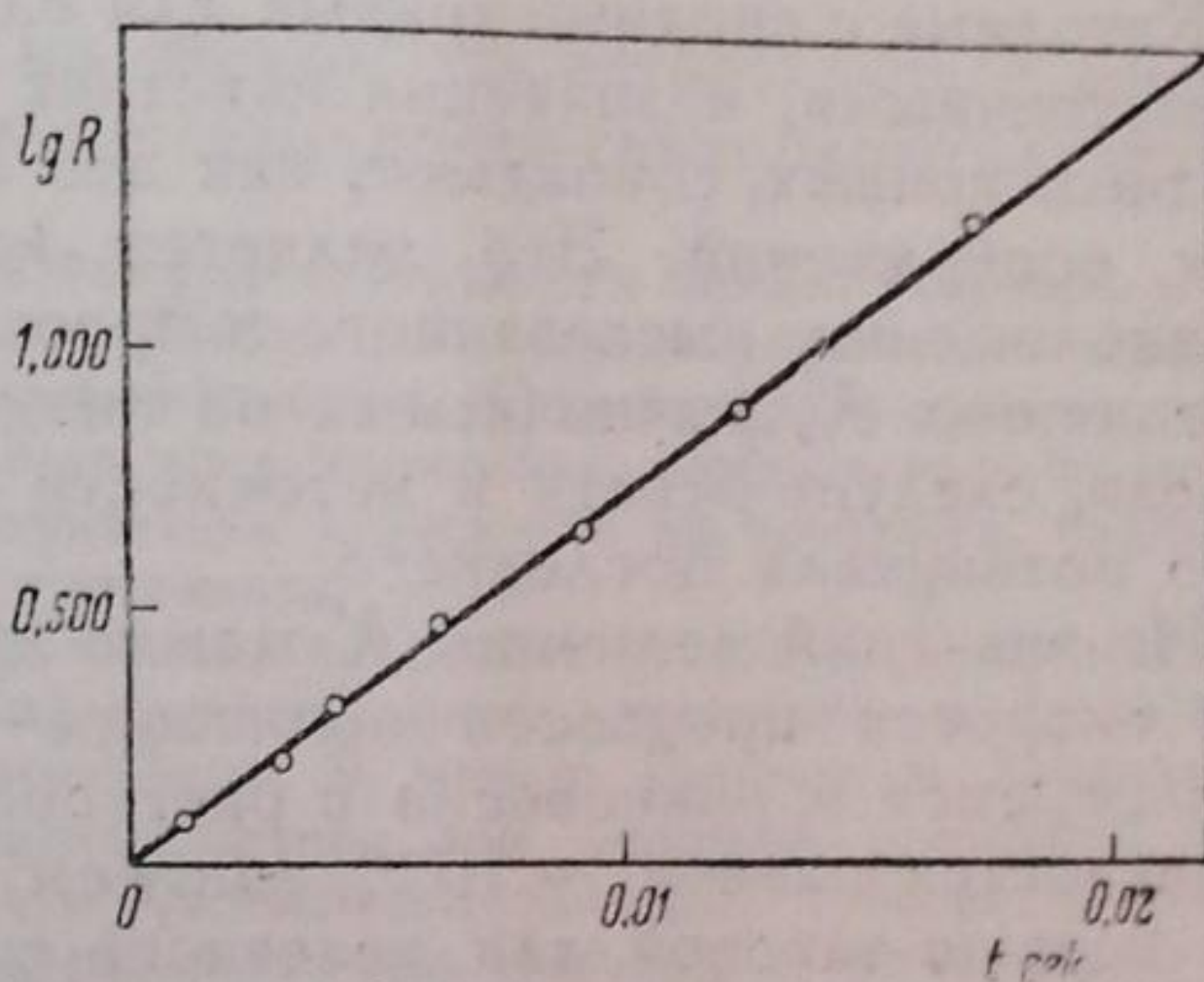


Рис. 9. Осциллограмма включения анодной поляризации на свежей поверхности монокристалла в координатах  $\lg R, t$ .

В табл. 3 и на рис. 9 приведен пример осциллограммы анодной поляризации на свежей поверхности раскола монокристалла в нейтральном растворе.

### Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные и результаты их обработки подтверждают высказанное в прошлой нашей работе<sup>1</sup> заключение, что поляризация металлических электродов подчиняется тем же закономерностям, что и поляризация газовых электродов. Кажущееся различие объясняется изменением поверхности электрода во время поляризации, которое не учитывается при снятии обычным методом поляризационных кривых. Результаты работы указывают на существование двух типов изменений поверхности. Первый тип — увеличение истинной величины поверхности, которое можно оценить по возрастанию общей емкости электрода, второй тип — возрастание активности поверхности, характеризующееся повышением значения  $K$ .

Для железа, как это мы показали в прошлой работе, изменения первого типа практически незаметны. Весь эффект изменения поверхности там следует приписать изменениям в величине  $K$ .

Для монокристаллического цинка оба типа изменений играют существенную роль. При поляризации сильно увеличивается поверхность и растет активность электрода. Этим обстоятельством легко объясняется более резкий характер явления сверхполяризации у цинка по сравнению с таковой у железа.

Далее, из сопоставления роста величин  $K$  и  $C_s$  от одного включения к другому (табл. 1 и 2) нужно сделать вывод, что изменение величины  $K$  происходит гораздо быстрее, чем изменение величины поверхности электрода. Величина  $K$  достигает стационарного значения, в то время как

величина  $S_2$  еще продолжает расти. Этим объясняется непонятный на первый взгляд факт, что цинковый электрод после поляризации возвращается в первоначальное состояние гораздо медленнее, чем железный. В частности это сказывается и на характере обычных  $I, \Delta E$  кривых. В то время как на железе удается довольно легко, несмотря на его большую поляризуемость, получать укладывание точек прямого и обратного хода (от малых поляризаций к большим и обратно) на одну кривую<sup>2</sup>, для цинка наблюдается (см. рис. 5) необратимый характер подобных кривых. Причиной этому служит то, что на железе мы не имеем изменений величины поверхности, медленно уничтожающихся после прекращения электролиза или уменьшения силы тока, в то время как на монокристалле цинка эти изменения имеют место.

Катодные и анодные кривые для случая цинкового электрода являются симметричными, и значения констант  $K$ , вычисленные из катодных и из анодных кривых, совпадают, как это и следовало ожидать из теоретических соображений. Это является косвенным подтверждением нашего предположения, высказанного в прошлой работе<sup>1</sup>, что причину различия в величинах  $K$ , вычисляемых из анодных и катодных осциллограмм для железа, следует искать в неточности принятой величины для равновесного потенциала последнего.

Из значений величины  $K$  можно вычислить порядок величины истинной скорости процессов ионизации — разряда на цинковом электроде, находящемся в равновесии с раствором своих ионов. Эта величина  $V_0$  вычисляется равной  $\sim 10^{-10}$  г-ион/см<sup>2</sup>·сек, т. е. по крайней мере в 1000 раз больше таковой для железного электрода.

Сравнение поляризации свежей поверхности монокристалла с поработавшей, находившейся в растворе несколько суток, показывает, что хотя общая величина свежей поверхности обычно всегда в несколько раз меньше работавшей, активность ее, выражаемая величиной  $K$ , не только не меньше, но обычно несколько выше активности работавшей поверхности.

#### Выводы

1. Проведено осциллографическое изучение поляризации монокристаллического цинка.

2. Показано хорошее согласие опытных осциллограмм с уравнениями для последних, выведенных из предположения о замедленности процессов разряда — ионизации.

3. Дан метод построения кривых  $I, \Delta E$  из осциллографических данных, при котором устраняются искажения, вызываемые изменением поверхности электрода. Полученные таким образом кривые для цинка удовлетворяют уравнению Тафеля с коэффициентом  $b$ , отвечающим теории замедленного разряда.

4. Показано, что при поляризации цинкового электрода (монокристаллического) изменяется как величина, так и активность поверхности.

5. Вычислен порядок величины скорости процессов ионизации — разряда на электроде, находящемся в равновесии с раствором ( $\sim 10^{-10}$  г-ион/см<sup>2</sup>·сек).

г. Днепропетровск  
Академия Наук УССР  
Институт физической химии  
им. А. В. Писаржевского

Поступило в редакцию  
9 ноября 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, В. А. Юва, Е. С. Полуян, Журнал физич. химии, 13, 5, 1939.
2. M. Straumanis, Z. Physik. Chem., 147, 161, 1930.
3. В. А. Ройтер и В. А. Юва, Журнал физич. химии, 6, 9, 1252, 1935.

## СВИНЦОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

## II. ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ И ИЗМЕРЕНИЕ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Б. Кабанов и Р. Юдкевич

При измерении перенапряжения на свинце<sup>1</sup> мы встретились с необходимостью выяснить величину истинной поверхности свинцового электрода.

Измерения емкости для определения истинной поверхности никеля, серебра и платины было впервые произведено Боуденом и Райдилом<sup>2</sup> осциллографическим методом.

Шлыгин и Фрумкин<sup>3</sup> усовершенствовали этот метод. Они измеряли емкость платинированной платины при пропускании слабого тока; зарядка двойного слоя продолжалась часами. При таком методе осциллографическая запись уже не требуется, благодаря чему методика значительно упрощается и уточняется.

Емкость обычно измеряют в таких условиях, когда нет утечек в „конденсаторе“, т. е. когда всеми другими электродными процессами, кроме зарядки двойного слоя, как конденсатора, практически можно пренебречь. В методе Боудена и Райдила это достигается тем, что зарядка производится быстро, при большой плотности тока; в методе Шлыгина и Фрумкина — тем, что применяется электрод с большой поверхностью и из раствора удаляются индифферентные газы. Наконец, в методе Эршлера<sup>4</sup> это достигается тем, что в его приборе находится чрезвычайно малое количество электролита (несколько кубических миллиметров), а следовательно, и ничтожное количество деполяризатора. Измерения кроме того производились в такой области потенциалов, где электрохимические процессы практически не идут, например, на платиновом электроде между кислородным и водородным потенциалом; для свинца в кислом растворе нельзя найти такой области потенциала, в которой скоростью разряда ионов водорода можно было бы полностью пренебречь при медленном зарядке поверхности<sup>1</sup>).

Фольмер<sup>5</sup> предложил при вычислении емкости из осциллографической кривой зарядки двойного слоя вводить поправку на одновременно происходящий разряд вследствие деполяризации (зависящей, главным образом, от выделения водорода). Для вычисления емкости этим способом надо сложить тангенсы углов наклона кривых поляризации (под током) и деполяризации (без тока) при одном и том же потенциале.

Армстронг и Батлер<sup>6</sup> вывели уравнение, которое (в несколько преобразованном виде) можно использовать для определения емкости по спаданию потенциала электрода и по соответствующей потенциалу силе тока из уравнения Тафеля для перенапряжения водорода. Этот способ предполагает, однако, полное постоянство констант уравнения Тафеля в условиях, при которых измеряется спадание потенциала, что на практике обычно не имеет места. Так, использование данных, приведенных в цитированной работе, для вычисления емкости ртутного электрода, приводит к неверным и расходящимся результатам.

Для измерения емкости двойного слоя часто применяют метод переменного тока<sup>7</sup>. Однако этот метод экспериментально сложен и требует специальной аппаратуры (осциллограф или гальванометр переменного тока и т. п.).

Задавшись целью выработать для определения поверхности свинцовых электродов удобный и простой метод, мы решили использовать для измерения емкости двойного слоя метод постоянного тока. Однако, для того чтобы успеть сделать ряд отсчетов при пропускании постоянного тока в одном направлении, сила тока должна быть невелика; а при этом деполяризация электрода оказывается так велика, что поправки по Фольмеру оказываются больше, чем сама скорость зарядки.

Весьма просто и удобно оказалось определять емкость двойного слоя комбинированным способом — по скорости деполяризации, вводя поправку на скорость зарядки двойного слоя при той же силе тока, при которой производилась начальная поляризация.

1) По крайней мере в той области потенциалов, где емкость практически не зависит от потенциала, см. ниже.



При таком способе измерения и расчета наиболее точные значения емкости получаются при одинаковой скорости заряжения и разряда двойного слоя.

Как известно<sup>8</sup>, адсорбция поверхностно-активных веществ сильно снижает емкость двойного слоя. Для отравления гладкой поверхности металла достаточно уже ничтожного количества органического вещества, тогда как для отравления металла с сильно развитой поверхностью требуется соответственно большее количество поверхностно-активного вещества. Эти факты надо учесть при интерпретации результатов применения метода емкости к измерению величины истинной поверхности. Вполне сравнимыми будут результаты, полученные в отсутствие органических веществ или при одинаковой конечной (т. е. после того, как адсорбция закончится) концентрации органического вещества. С другой стороны, метод измерения емкости (на одном и том же электроде) можно

использовать для определения адсорбируемости на металле растворенного органического вещества.

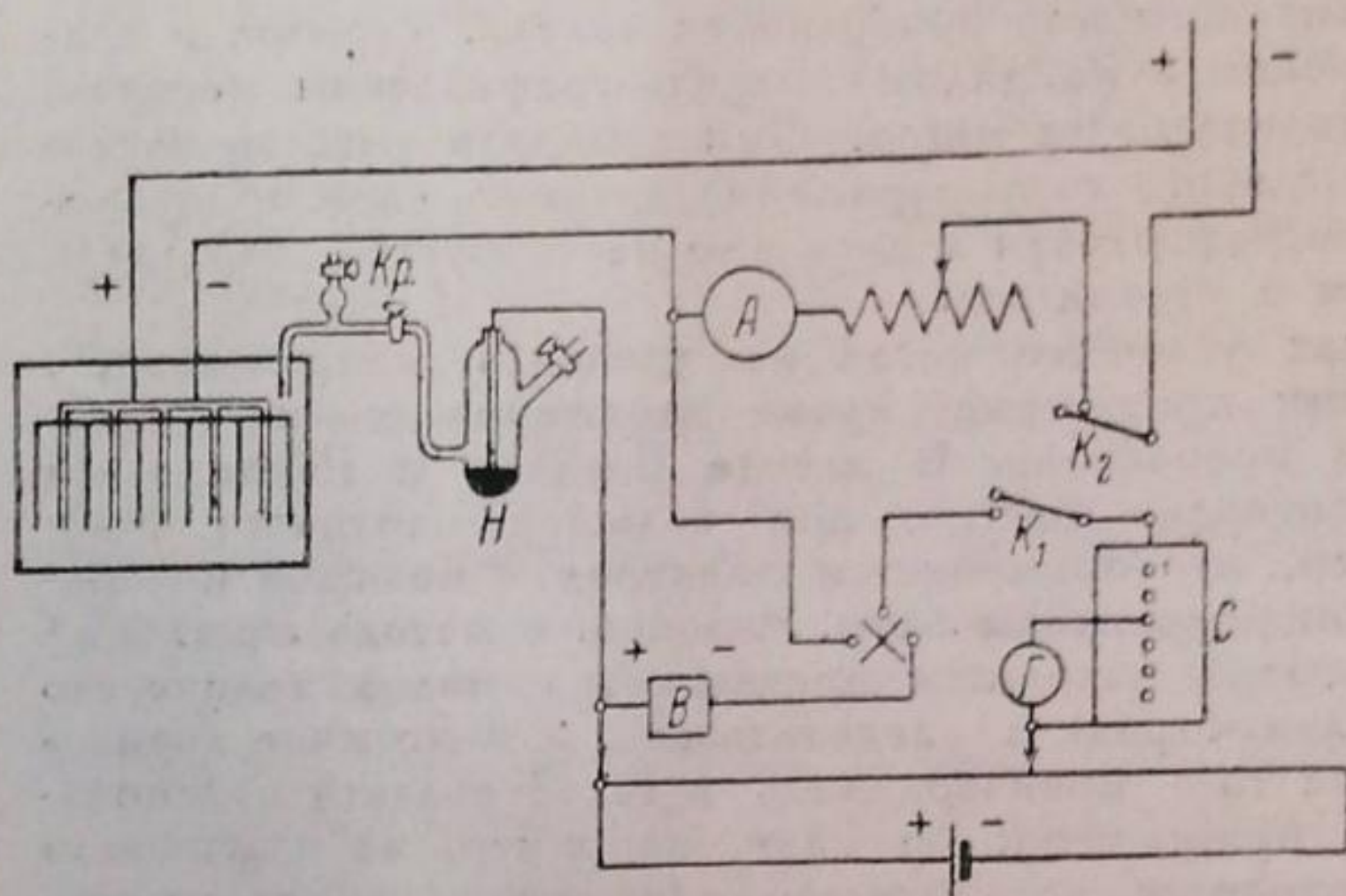


Рис. 1. Схема установки для измерения емкости двойного слоя свинцового электрода с губчатой поверхностью.

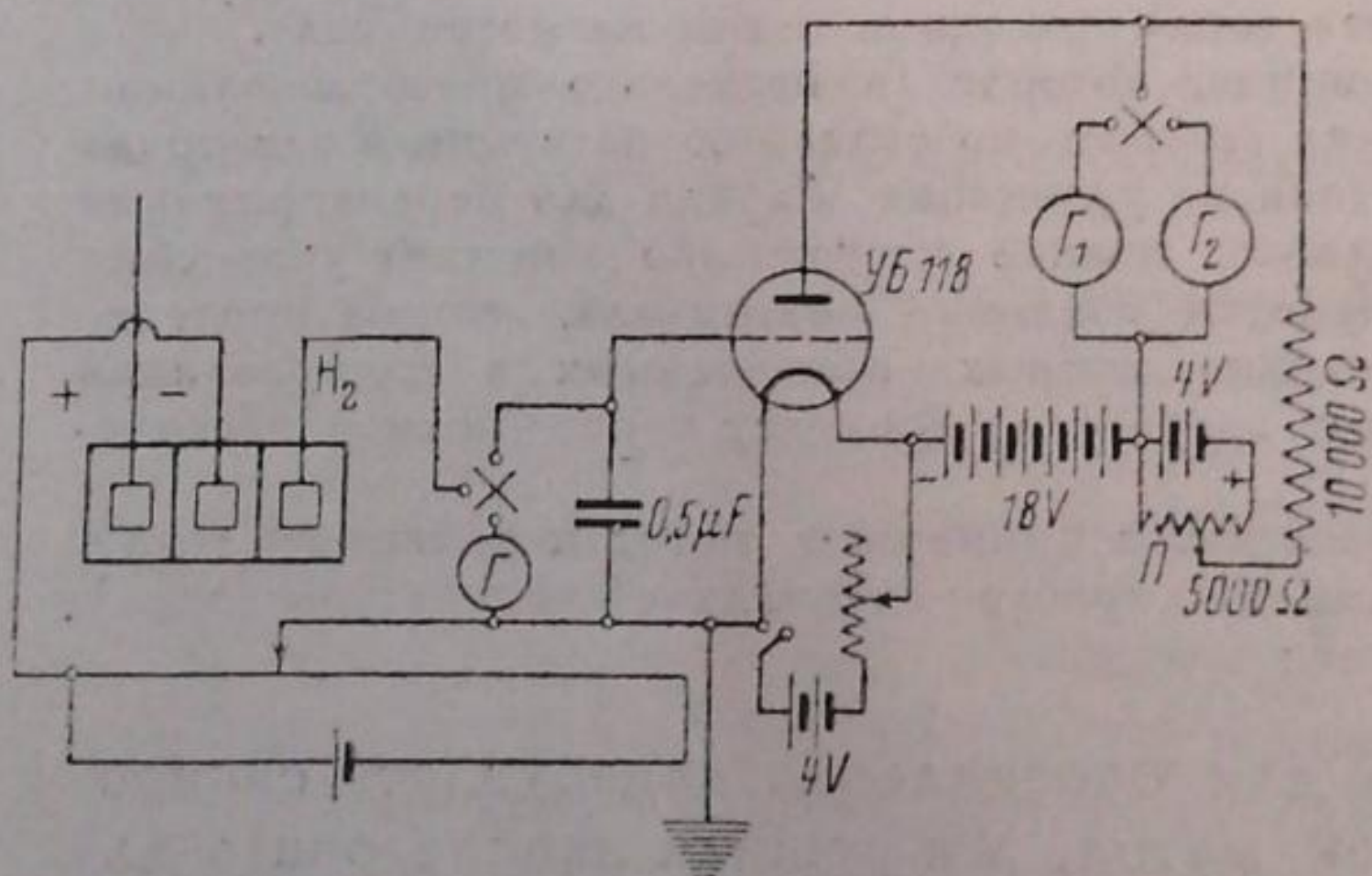


Рис. 2. Схема установки для измерения емкости двойного слоя гладкого электрода.  $G_1$  — короткопериодный гальванометр чувствительности  $5 \cdot 10^{-7}$  А/мм;  $G_2$  — гальванометр чувствительности  $10^{-5}$  А. При сеточном напряжении  $= 0$  устанавливают гальванометры (сперва  $G_2$ , затем  $G_1$ ) на нуль, с помощью потенциометра П. Чувствительность установки  $4 \text{ мВ} - 1 \text{ мм}$  шкалы.

дельно гальванометру присоединялось значительное сопротивление. Это сопротивление подбиралось так, чтобы общее сопротивление магазина и цепи превращало гальванометр в вольтметр с определенной чувствительностью, обычно 10 делений соответствовало  $0,05 \text{ В}$ .

#### Методика

При измерении емкости двойного слоя поверхность металла должна быть вполне восстановлена, и кроме того деполяризация электрода не должна быть велика. Измерение емкости гладкого свинцового электрода мы производили в герметическом стеклянном приборе в атмосфере водорода, при соблюдении тех же условий, как при измерении перенапряжения водорода<sup>1</sup>. Деполяризации приходилось избегать с несколько меньшей тщательностью, чем при измерении перенапряжения в области малых плотностей тока. Перед измерением емкости электрод подвергался в течение нескольких часов катодной поляризации при потенциале  $-0,65$ ,  $-0,70 \text{ В}$  против водородного электрода. Потенциал измерялся при помощи вспомогательного сернокислого ртутного или водородного электрода компенсационным методом, причем нуль-инструмент являлся вольтметром (рис. 1). При измерении электродов с малой емкостью двойного слоя, например, электродов с гладкой поверхностью, и в случае значительной деполяризации, в качестве нуль-инструмента употребляли короткопериодный гальванометр чувствительности  $5 \cdot 10^{-7} \text{ А}$  с одноламповым усилителем (рис. 2). В случае электродов с большой поверхностью применяли обыкновенный стрелочный гальванометр чувствительности  $10^{-7} \text{ А}$  (с нулем по середине шкалы). Последовательно и парал-

После измерения силы тока и потенциала электрода пускался в ход метроном (один удар в секунду), включалась компенсационная цепь ключом  $K_1$ , и движок мостика сдвигался так, чтобы отклонение гальванометра равнялось 10 делениям. Затем размыкалась цепь ключом  $K_2$ ; электрод деполяризовался, и потенциал его относительно вспомогательного электрода падал — стрелка гальванометра передвигалась к нулю, переходила через нуль и двигалась дальше. Через каждые 2 сек., т. е. на каждый второй удар метронома, производился отсчет показаний гальванометра. Более частые отсчеты затруднительны. Практически изменение потенциала между двумя отсчетами должно быть порядка 10 мВ и не должно превышать 40 мВ. Если даже при потенциале — 0,55 V против водородного электрода деполяризация так велика, что все 20 делений гальванометра пробегаются в 2—5 сек., то измерение будет не достаточно точно, надо принять меры, чтобы ослабить деполяризацию.

Обычно стрелка гальванометра пробегает 20 делений шкалы (0,1 V) за 15—20 сек. При этом инерция стрелки практически не сказывается, особенно в средней части кривой. Уменьшения инерционной ошибки можно достичь уменьшением чувствительности милливольтметра или применением упомянутого выше короткопериодного гальванометра.

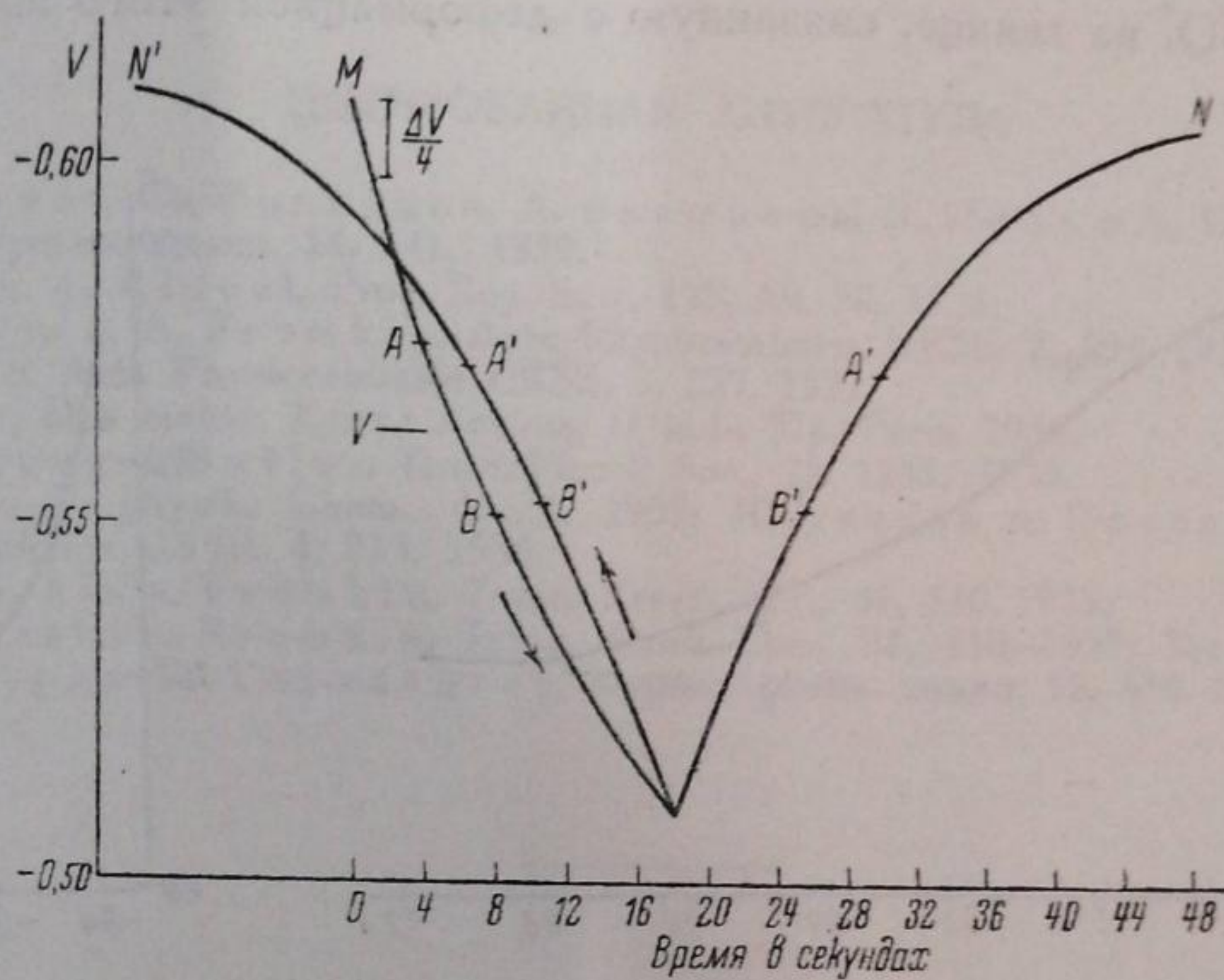


Рис. 3. Кривые разряда и заряжения двойного слоя. При потенциале — 0,564 V за 4 сек. потенциал спадает на 0,0235 V и под током повышается на 0,019 V;  $\Delta V = 0,0425$ . Сила тока заряжения  $2,36 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Емкость двойного слоя

$$C = \frac{4 \cdot 2,36 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6}{0,0425} = 222 \mu\text{F/cm}^2.$$

Стрелка, начавшая движение с — 10 делений, перешла через нуль и приближается к + 10 делениям. Здесь во время одного из ударов метронома производилось включение заряжающего тока (ключом  $K_2$ ) и опять делались отсчеты через 2 сек., пока потенциал не достигал прежней величины. При нанесении зависимости потенциала электрода от времени на график получают характерные кривые  $M$  и  $N$  (рис. 3). Для удобства дальнейшего графического расчета и для экономии места можно кривую возрастания потенциала наносить по оси времени в обратном направлении (кривая  $N'$ ). Расчет емкости производился следующим образом. К обеим кривым проводились касательные в точках, соответствующих одному и тому же потенциалу. Если изменение кривизны вдоль кривой не очень велико, то вместо касательных можно брать хорды. Практически измерялась по масштабу разность потенциалов между третьим и пятым отсчетами (точки  $AB$  кривой деполяризации — снижения потенциала). К этой величине  $\Delta V_1$  прибавлялось возрастание потенциала  $\Delta V_2$  за такой же промежуток времени (4 сек.) в той же области потенциалов (между точками  $A'B'$  кривой заряжения). Сумма даст такую величину изменения потенциала  $\Delta V$  при заряжении двойного слоя электрода силой тока  $D$  A/cm<sup>2</sup> в течение 4 сек., которая наблюдалась бы при отсутствии разряда ионов на электроде (деполяризации). Отсюда вычисляется емкость:

$$C = \frac{4D \cdot 1000}{\Delta V_1 + \Delta V_2} \mu\text{F/cm}^2,$$

где  $\Delta V$  выражена в мВ.

Из этого уравнения видно, что обе переменные,  $\Delta V_1$  — спадание потенциала и  $\Delta V_2$  — возрастание потенциала, а следовательно, обе кривые принципиально равноценны для определения емкости двойного слоя электрода.

Пределы чувствительности метода измерения емкости определяются точностью отсчетов показаний гальванометра и времени (приблизительно 5%).

Была измерена емкость гладкого свинцового электрода в интервале потенциалов от  $-0,43$  до  $-0,6$  V против водородного электрода, в 8 N серной кислоте. Полученные результаты представлены на кривой рис. 4. На том же рисунке для сравнения приведена кривая емкости ртутного электрода<sup>8</sup>. В случае свинца кривая поднимается более резко, чем в случае ртути. Кроме того подъем кривой у свинца происходит в области, повидимому, более близкой к потенциалу нулевого заряда поверхности, чем у ртути. Все это указывает на сравнительно сильную адсорбируемость иона  $SO_4^{2-}$  на свинце, связанную с деформацией этого иона.

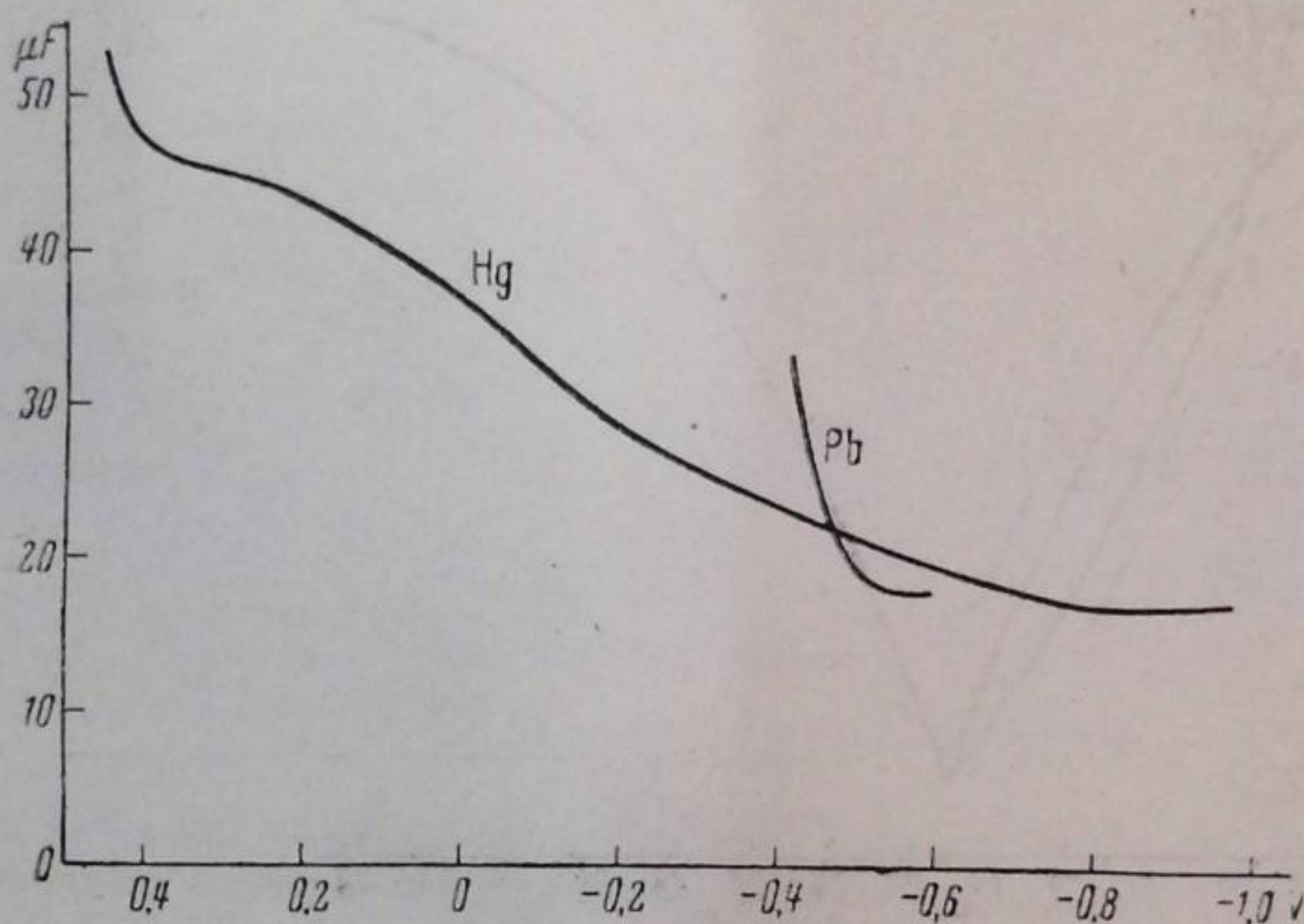


Рис. 4. Зависимость емкости двойного слоя от потенциала гладкого свинцового электрода в 1 N  $H_2SO_4$  и ртутного электрода в 1 N  $Na_2SO_4$ .

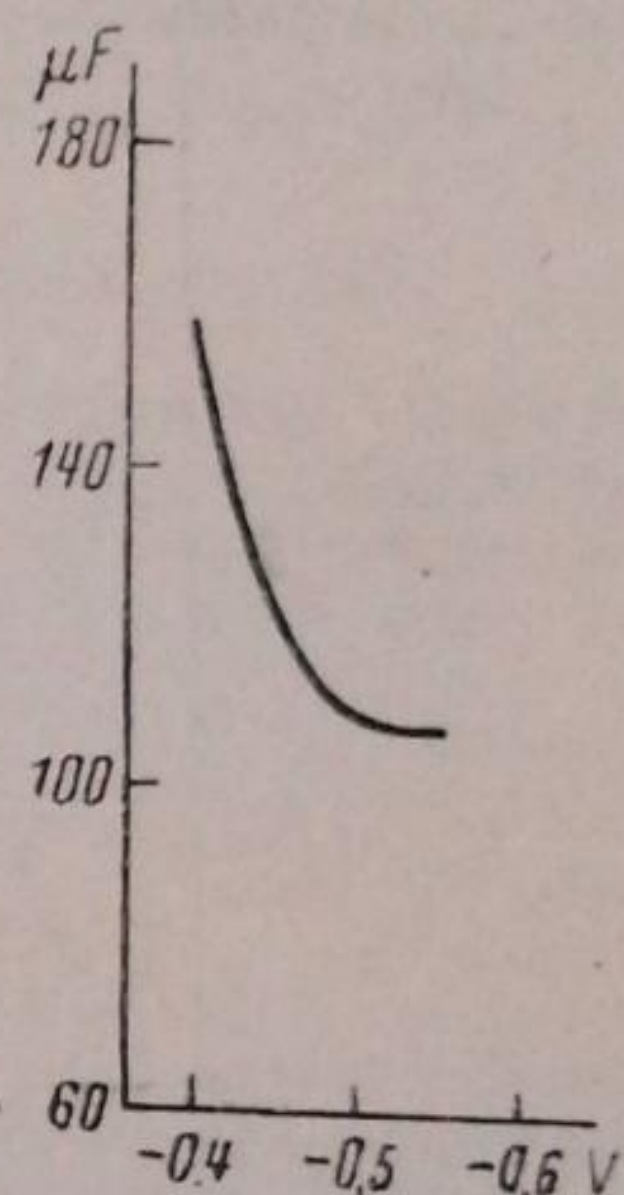


Рис. 5. Зависимость емкости двойного слоя свинцового электрода с губчатой поверхностью от потенциала.

Аналогичная по форме кривая емкости получается на свинцовых электродах с губчатой поверхностью (рис. 5). Сравнивая между собой кривые емкости (или емкость при одном и том же потенциале) гладкого свинца и данного свинцового электрода, можно определить величину истинной поверхности свинцового электрода. Отношение емкостей равно отношению поверхностей. Например, если на потенциале  $-0,6$  V емкость одного электрода оказалась равной  $18 \mu F$ , а другого —  $360 \mu F$ , то отсюда следует, что поверхность второго электрода в 20 раз больше, чем первого.

Абсолютная величина емкости гладкого свинцового электрода в области минимума кривой емкости оказалась равной  $18 \mu F/cm^2$ , т. е. такой же, как для ртути. Можно думать, что всякая чистая отрицательно заряженная металлическая поверхность независимо от природы металла имеет емкость того же порядка величины.

В присутствии поверхностно-активных органических веществ емкость двойного слоя поверхности свинцового электрода резко снижается, вполне аналогично тому, что было найдено на ртути<sup>9</sup>. Так, например, в 0,005 моль растворе  $\beta$ -нафтохинолина емкость электрода с губчатой поверхностью оказалась равной  $320 \mu F/cm^2$ , тогда как в чистом растворе серной кислоты емкость равнялась  $750 \mu F/cm^2$ .

## Выводы

1. Разработан простой метод определения истинной величины поверхности свинцовых электродов посредством измерения емкости двойного слоя металла постоянным током.
2. Найдена зависимость емкости свинцового электрода от потенциала.
3. Обнаружено влияние органических веществ на емкость свинцового электрода.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину, выдвинувшему тему этой работы.

Москва  
Физико-химический институт им. Карпова

Поступило в редакцию  
4 ноября 1938 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и А. Прокофьева Журнал физич. химии, **13**, 341, 1939.
2. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **120**, 59, 80, 1928.
3. A. Slygin a. A. Frumkin. Acta Physicochimica URSS, **3**, 791, 1935.
4. Ershler, Acta Physicochimica URSS, **7**, 327, 1937.
5. Volmer, Das elektr. Krist.; Act. sc. et ind., 373, Paris, 1934.
6. Armstrong a. Butler, Trans. Farad. Soc., **29**, 1261, 1933.
7. Krüger, Z. physik. Chem., **45**, 1, 1903; Борисова и Проскурнин, Acta Physicochimica USSR, **4**, 819, 1936.
8. Proskurnina a. Frumkin, Trans. Farad. Soc., **31**, 110, 1935.
9. Proskurnina a. Frumkin, Trans. Farad. Soc., **31**, 110, 1935; Ксенофонов Проскурнин и Городецкая, Журнал физич. химии, **12**, 410, 1938.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДА

М. Товбин и М. Фельдман

Предлагаемый в настоящей работе метод электрохимического определения небольших количеств иода основан на наблюдениях Шукарева<sup>1</sup>. Шукарев показал, что если взять кюветку с параллельными платиновыми электродами, наполненную раствором иодистого калия, и поместить ее в поле электромагнита так, чтобы платиновые электроды были параллельны линиям поля, то при замыкании тока в электромагните в цепи с раствором возникает небольшой индукционный ток. Сила этого индукционного тока, регистрируемая чувствительным гальванометром, резко возрастает при добавлении небольших количеств свободного иода. Это явление далее изучалось Шукаревым и Сысоевым<sup>2</sup>, причем было выяснено, что его причиной не является магнитное поле, как таковое, а что оно обуславливается индуктивным током.

Индуктивный ток, несмотря на его слабость и малую продолжительность, вызывает электролиз иодистого калия, продукты которого поляризуют электроды, благодаря чему сила индуктивного тока получается незначительной. Добавление свободного иода деполяризует катод, вследствие чего резко возрастает сила индуктивного тока. Шукарев и Сысоев предложили использовать это явление для создания соответствующего „титрационного приема“. Аналогичная идея была положена Фоулком и Боуденом<sup>3</sup> в основу определения конечной точки потенциометрического титрования. В титруемый раствор Фоулк и Боуден погружают два платиновых электрода, к ним прикладывают малую электродвижущую силу (10—15 мВ) так, чтобы она компенсировалась обратной электродвижущей силой поляризации электродов. При этом включенный последовательно гальванометр показывает отсутствие тока. Если в конечной точке титруемый раствор деполяризует один из электродов, то через гальванометр потечет ток, указывающий на конец титрования. Подобный случай мы имеем при титровании гипосульфита или закиси мышьяка иодом. Такой же метод можно применить в том случае, когда один из электродов остается деполяризованным во время титрования и поляризуется в конечной точке в результате прибавления небольшого избытка реактива. В последнем случае ток протекает через гальванометр во время титрования и мгновенно прекращается в конечной точке.

Метод Фоулка и Боудена сводится к обычному титрованию, при котором деполяризующее действие одного из реактивов используется для определения конечной точки.

Однако подобный метод можно значительно упростить, сведя его к однократному измерению силы тока, протекающего через раствор в момент замыкания цепи.

Теоретическое обоснование предлагаемого метода можно дать, исходя из следующих простых соображений: сила тока  $I$ , проходящего через раствор, как известно, может быть найдена из соотношения:

$$I = \frac{E - E_n}{r}, \quad (1)$$

где  $E$  — приложенная к раствору разность потенциалов,  $r$  — сопротивление раствора,  $E_n$  — электродвижущая сила поляризации. При незначительных разностях потенциалов  $E$  (меньших, чем потенциал разложения электролита) сила тока, проходящего через раствор

(определяемая в момент включения тока из соотношения  $I_0 = \frac{E}{r}$ ), довольно быстро падает до нуля.

Этот факт, как известно, определяется нарастанием электродвижущей силы поляризации со временем. Таким образом, для того чтобы теоретически найти зависимость силы тока, проходящего через раствор, от времени  $[I = f(t)]$ , необходимо лишь установить кинетику нарастания электродвижущей силы поляризации.

Электродвижущая сила поляризации может быть определена как электродвижущая сила обратимого элемента, образующегося в результате электролиза. Постепенное же нарастание ее со временем, до определенного предела (до потенциала разложения), можно объяснить изменением концентрации продуктов электролиза на поверхности электродов. Исходя из этих соображений, для величины  $E_n$  мы можем, пользуясь формулами для электродвижущих сил обратимого элемента, написать:

$$E_n = E_A - E_K = \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{C'_A}{C_A} + \frac{RT}{n_K F} \ln \frac{C'_K}{C_K}, \quad (2)$$

где  $E_A$  и  $E_K$  — электродные потенциалы анода и катода,  $C'_A$  и  $C'_K$  — упругости растворения продуктов электролиза,  $C_A$  и  $C_K$  — концентрации соответственных ионов в растворе.

Упругости растворения продуктов электролиза прямо пропорциональны концентрации этих продуктов на поверхности электродов (ср. потенциал амальгамных электродов), т. е.

$$\left. \begin{aligned} C'_A &= C_{0A} q_A \\ C'_K &= C_{0K} q_K \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

где  $C_{0A}$  и  $C_{0K}$  — максимальная упругость растворения при максимальной концентрации продуктов электролиза  $q$  на электродах, которую мы будем принимать равной единице.

Пользуясь уравнением (2), имеем:

$$E_n = \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{C_{0A} q_A}{C_A} + \frac{RT}{n_K F} \ln \frac{C_{0K} q_K}{C_K}. \quad (4)$$

Для изменения концентрации (грамм-эквивалентной) продуктов электролиза со временем мы легко получаем:

$$q_A = \frac{1}{B_A} \int \frac{I dt}{F} \quad \text{и} \quad q_K = \frac{1}{B_K} \int \frac{I dt}{F}, \quad (5)$$

где  $B_A$  и  $B_K$  — количество грамм-эквивалентов аниона и катиона, необходимых для того, чтобы на поверхности электродов концентрация продуктов электролиза достигла единицы.

Подставляя значения  $q_A$  и  $q_K$  в уравнение (4), мы получаем:

$$E_n = Q + \sigma \ln \int \frac{I dt}{F}, \quad (6)$$

где

$$\left. \begin{aligned} Q &= \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{C_{0A}}{B_A C_A} + \frac{RT}{n_K F} \ln \frac{C_{0K}}{B_K C_K}, \\ \sigma &= \frac{RT}{n_A F} + \frac{RT}{n_K F}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Принимая далее во внимание уравнение (1), имеем:

$$I = \frac{E}{r} - \frac{Q}{r} - \frac{\sigma}{r} \ln \int \frac{I dt}{F} \quad (8)$$

или, обозначая:

$$\frac{E}{r} - \frac{Q}{r} = \text{const} = Q \quad \text{и} \quad \frac{\sigma}{r} = \text{const} = W, \quad (9)$$

получаем:

$$I = Q - W \ln \int \frac{I dt}{F}.$$

Для решения последнего уравнения продифференцируем его по времени

$$\frac{dI}{dt} = - \frac{WI(t)}{\int Idt} \quad (10)$$

Подставляя далее значение  $\int Idt$  из уравнения (9), мы, после упрощения, получаем:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{W}{F} I(t) e^{\frac{I-q}{W}}, \quad (11)$$

откуда:

$$t = \frac{F}{W} e^{\frac{q}{W}} \int \frac{e^{-\frac{I}{W}}}{I} dI. \quad (12)$$

Воспользуемся далее начальным условием (при  $t=0, I = \frac{E}{r}$ ), тогда уравнение (12) легко приводится к виду:

$$t = \frac{F}{W} e^{\frac{q}{W}} \left[ \text{Ei} \left( -\frac{E}{rW} \right) - \text{Ei} \left( -\frac{I}{W} \right) \right], \quad (13)$$

где  $\text{Ei}$  — обозначение экспоненциального интеграла, т. е.  $\int_{\infty}^{-x} \frac{e^{-x} dx}{x}$ , обозначение взято из таблиц функций Е. Янке и Ф. Эмде. Пользуясь уравнением (13), мы рассчитали изменение силы тока со временем при следующих условиях:  $E = 51,7$  1);  $r = 100$ ;  $T = 273,2^\circ$ ;  $n_K = n_A = 1$ . Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

$\frac{t^2)}{m}$	$I$ в А	$\frac{t}{m}$	$I$ в А	$\frac{t}{m}$	$I$ в А
0,0000	$5,17 \cdot 10^{-4}$	0,3738	$2,35 \cdot 10^{-4}$	2,2819	$0,23 \cdot 10^{-4}$
0,0334	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,5164	$1,9 \cdot 10^{-4}$	2,4953	$0,19 \cdot 10^{-4}$
0,0740	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,7197	$1,4 \cdot 10^{-4}$	2,7731	$0,14 \cdot 10^{-4}$
0,1246	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,0367	$0,94 \cdot 10^{-4}$	3,1687	$0,09 \cdot 10^{-4}$
0,1878	$3,3 \cdot 10^{-4}$	1,6369	$0,47 \cdot 10^{-4}$	3,8519	$0,04 \cdot 10^{-4}$
0,2684	$2,8 \cdot 10^{-4}$	1,8409	$0,38 \cdot 10^{-4}$	$\infty$	0,00

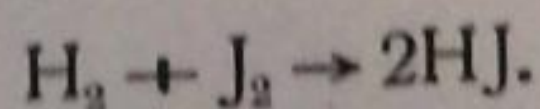
Рассмотрим далее, какое влияние оказывает наличие деполяризаторов на кинетику изменения силы тока со временем.

Как видно из предыдущего, рост электродвижущей силы поляризации, а значит и падение силы тока, проходящего через раствор, зависит от скорости изменения концентрации ( $q$ ) продуктов электролиза на поверхностях электрода.

При отсутствии деполяризатора эта скорость изменения в соответствии с уравнением (5) равна:

$$\frac{dq_A}{dt} = \frac{I}{B_A F}; \quad \frac{dq_B}{dt} = \frac{I}{B_K F}. \quad (14)$$

Допустим теперь, что в растворе присутствует деполяризатор (например, свободный иод), реагирующий с продуктом, образовавшимся на катоде (с водородом) по уравнению



1) Число 51,7 выбрано исключительно для удобства расчета.

2)  $m = \frac{F}{W} e^{\frac{q}{W}}$ .

Тогда для изменения концентрации водорода на катоде, вследствие реакции с иодом, мы из уравнения для реакций второго порядка найдем:

$$-\frac{dq_{H_2}}{dt} = Kq_{H_2} C_{J_2}, \quad (15)$$

где  $C_{J_2}$  — концентрация свободного иода и  $K$  — постоянная при данной температуре величина.

Для суммарного изменения концентрации водорода на катоде мы, вместо уравнения (14), получим:

$$\frac{dq_{H_2}}{dt} = \frac{I}{B_{H_2} F} - Kq_{H_2} C_{J_2}. \quad (16)$$

Пользуясь уравнением (14) (вторым) и уравнением (16), можно определить изменение силы тока со временем при электролизе в присутствии деполяризатора, деполяризующего один из электродов. Однако решение получающихся систем дифференциальных уравнений наталкивается на математические затруднения; поэтому мы здесь ограничимся анализом уравнения (16).

Предположим, что мы измеряем силу тока, проходящего через раствор при электролизе, всегда в один и тот же момент времени ( $t$ ), что практически нами достигалось измерением максимального отклонения гальванометра при замыкании цепи. Определенная таким образом сила тока  $I_t$ ; очевидно, будет зависеть от концентрации деполяризатора  $C_{J_2}$ .

Анализ уравнения (16) показывает, что при малых значениях  $C_{J_2}$  сила тока может быть разложена в ряд по степеням  $C_{J_2}$  и, следовательно,  $I$  линейно зависит от концентрации деполяризатора:

$$I_t = I_{0t} + (\text{const}) \cdot C_{J_2}, \quad (17)$$

где  $I_{0t}$  — максимальное отклонение гальванометра при отсутствии деполяризатора.

Рассмотрим случай, когда концентрация деполяризатора  $C_{J_2}$  столь велика, что он практически полностью деполяризует катод; тогда дальнейшее увеличение  $C_{J_2}$  не будет влиять на  $I_t$ , т. е.

$$I_t = I_{\text{max}}(t) = \text{const}. \quad (18)$$

### Экспериментальная часть

Пользуясь указанным выше методом, нами было изучено изменение силы тока, в момент включения внешней электродвижущей силы, с изменением концентрации свободного иода в однопроцентном растворе иодистого калия. Изменение концентрации иода достигалось прибавлением к подкисленному раствору иодистого калия (10 г иодистого калия в литре 0,1 N серной кислоты), строго определенного количества титрованного раствора иодноватокислого калия. Измерения проводились при различных внешних электродвижущих силах при 18° C. Схема установки приведена на рис. 1, где  $A$  — аккумулятор,  $K_1$  и  $K_2$  — ключи,  $BC$  — реохорд,  $MV$  — милливольтметр,  $G$  — гальванометр (нами употреблялся гальванометр, для которого  $1^\circ = 10^{-6}$  A),  $D$  — сосуд с параллельными платиновыми электродами, в котором находится исследуемый раствор.

Результаты опытов даны в табл. 2 (см. также рис. 2).

Как видно из рис. 2, кривые, изображающие изменение силы тока с изменением концентрации деполяризатора (свободного иода), имеют вначале (при малых концентрациях иода) линейный характер. При большей внешней электродвижущей силе линейный характер кривой сохраняется для более широкого интервала концентраций. При увеличе-

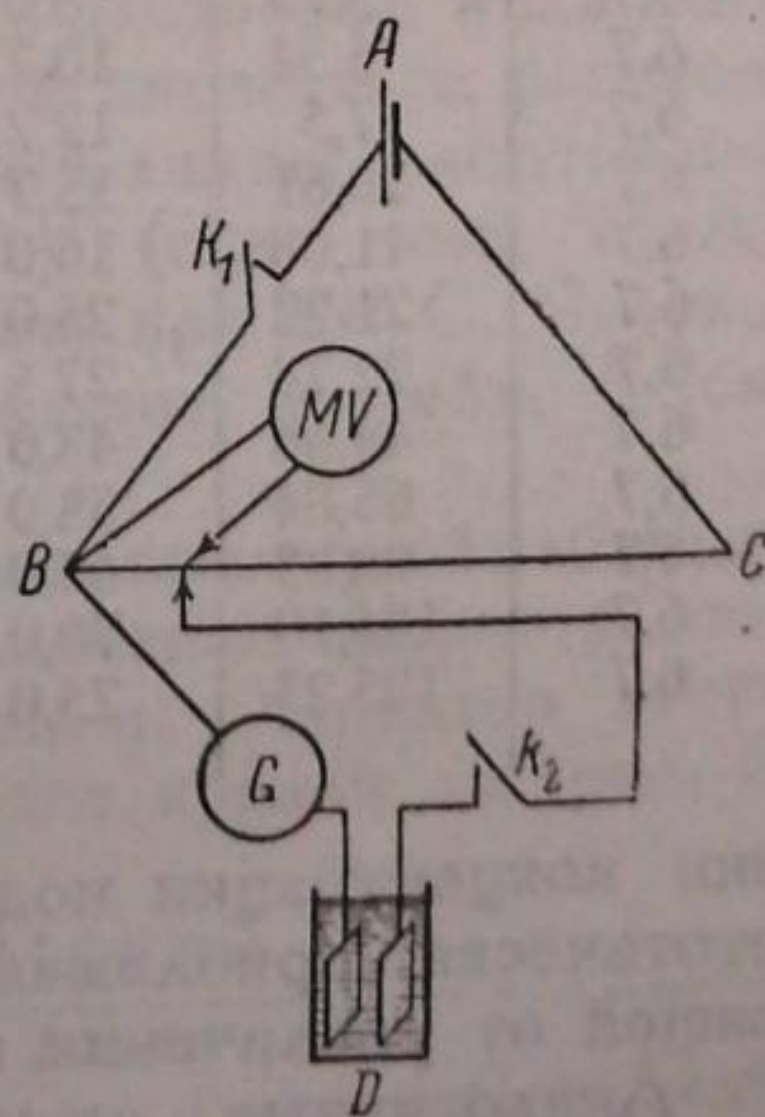


Рис. 1.



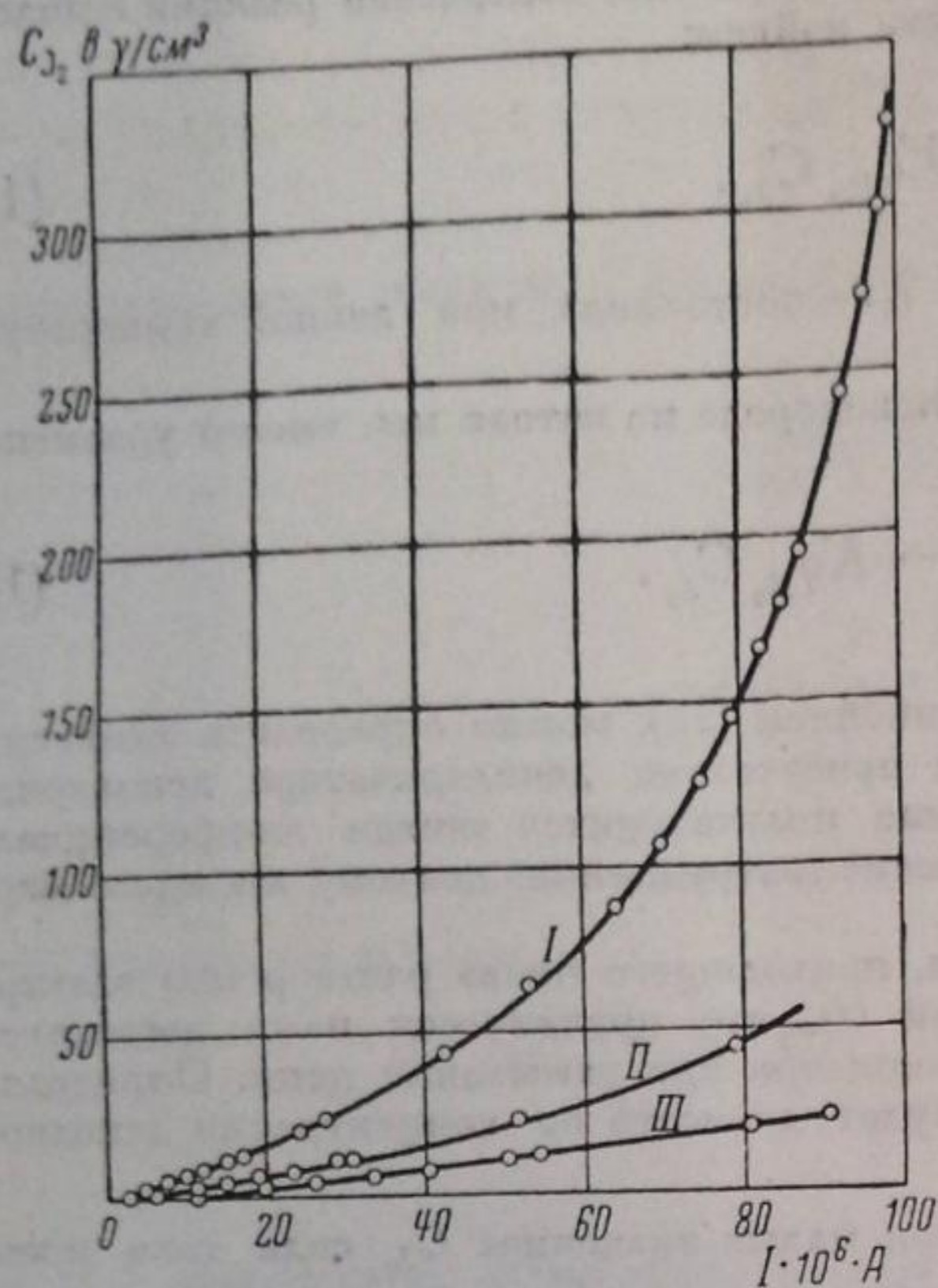


Рис. 2.

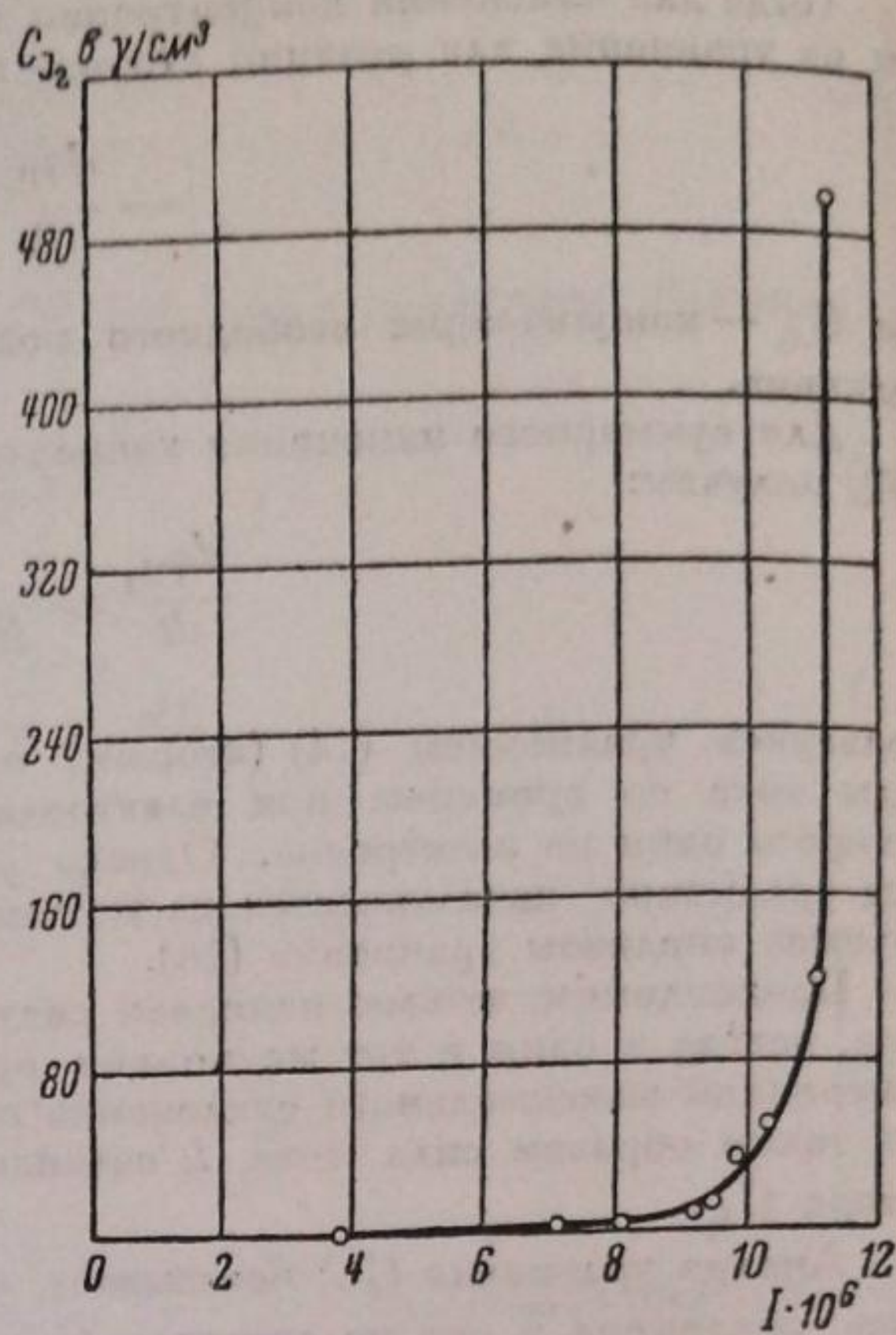


Рис. 3.

Таблица 2

Внешняя э. д. с. в mV	$C_{J_2}$ 1) в $\gamma/cm^3$	$I \cdot 10^6$ А	Внешняя э. д. с. в mV	$C_{J_2}$ в $\gamma/cm^3$	$I \cdot 10^6$ А	Внешняя э. д. с. в mV	$C_{J_2}$ в $\gamma/cm^3$	$I \cdot 10^6$ А
6,7	0	3,3	6,7	143,74	79,0	13,3	11,08	30,5
6,7	0,77	3,5	6,7	161,65	82,5	13,3	21,22	47,0
6,7	1,15	4,0	6,7	179,43	85,5	13,3	22,74	51,0
6,7	1,50	5,0	6,7	195,83	88,0	13,3	44,08	79,0
6,7	1,90	5,7	6,7	243,32	93,5	26,6	0	11,0
6,7	2,24	6,0	6,7	272,70	96,0	26,6	0,77	13,5
6,7	2,82	6,5	6,7	300,46	98,0	26,6	1,15	14,8
6,7	3,75	8,0	6,7	326,70	99,5	26,6	1,59	17,0
6,7	5,54	10,7	13,3	0	6,0	26,6	1,90	18,7
6,7	7,5	12,2	13,3	0,77	7,0	26,6	2,25	20,0
6,7	10,61	15,7	13,3	1,15	8,0	26,6	2,82	21,7
6,7	11,08	16,0	13,3	1,43	10,0	26,6	3,75	26,0
6,7	21,22	25,0	13,3	1,90	10,8	26,6	5,54	33,6
6,7	22,74	27,5	13,3	2,25	11,0	26,6	7,5	40,0
6,7	44,68	43,0	13,3	2,82	12,8	26,6	10,6	50,3
6,7	65,84	53,0	13,3	3,75	15,0	26,6	11,08	54,0
6,7	88,33	64,0	13,3	5,52	19,0	26,6	21,22	81,4
6,7	106,10	70,0	13,3	7,5	23,0	26,6	22,74	90
6,7	125,23	75,0	13,3	10,6	29,2			

нии концентрации иода кривые теряют свой линейный характер, асимптотически приближаясь к некоторой максимальной силе тока, не зависящей от увеличения концентрации деполаризатора (см. рис. 2, кривая I). Аналогичные опыты были проведены с нейтральным раствором иодистого калия (10% раствор). Изменение концентрации свободного иода достигалось прибавлением 0,01 N раствора иода.

Результаты опытов приведены в табл. 2, см также рис. 3.

Как видно из рис. 2 и 3, при небольшой разности потенциала, приложенной к раствору, этим методом с достаточной точностью можно

1)  $\gamma = 0,001$  м.

определять лишь небольшие количества иода, так как дальнейшее увеличение концентрации депполяризатора незначительно увеличивает силу тока, проходящего через раствор, что согласуется с приведенными выше рассуждениями (см. выше).

Этот метод однократного определения силы тока в момент замыкания цепи можно с успехом применять для определения малых концентраций свободного иода в растворе. С целью проверки его точности мы определили концентрацию ряда растворов

иода в иодистом калии по нашему методу и иодометрически. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

Таблица 3

Внешняя э. д. с. в мV	$I \cdot 10^6$ А	$C_{J_2}$ в $\gamma/\text{см}^3$
3	3,9	0
3	7,15	1,5
3	8,10	3,0
3	9,20	7,5
3	9,40	12
3	9,7	36
3	10,2	50
3	11,0	120
3	11,2	500

Таблица 4

$C_{J_2}$ в $\gamma/\text{см}^3$ (иодометрич.)	$C_{J_2}$ в $\gamma/\text{см}^3$ (электрохим.)	Расхождение в %
1,9	1,95	+2,6
3,5	3,46	-1,1
7,5	7,50	$\pm 0,0$
12,29	12,09	-1,6
15,11	15,05	-0,4

Как видно из таблицы, максимальное расхождение между определениями не превышает 2,6%, что может считаться вполне удовлетворительным при определении столь малых концентраций. Разработанный нами метод можно применять также для изучения ряда процессов в растворах, при которых изменяется концентрация депполяризатора (свободного иода).

С помощью этого метода мы изучили кинетику разложения иодистого калия (в растворе) под влиянием ультрафиолетовых лучей и процесс взаимодействия иода с крахмалом.

### Кинетика разложения иодистого калия

Для изучения скорости разложения иодистого калия под влиянием ультрафиолетовых лучей мы помещали сосуд с 1% раствором иодистого калия в 0,1 N серной кислоте на расстоянии 1 м от кварцевой лампы, работавшей при напряжении 80 V (сила тока 6 А). Измерения проведены при 19° C. Результаты опытов приведены в табл. 5 (см. также рис. 4).

Пользуясь данными последней таблицы, мы рассчитали изменение скорости разложения со временем. Характер этого изменения показывает кривая на рис. 5.

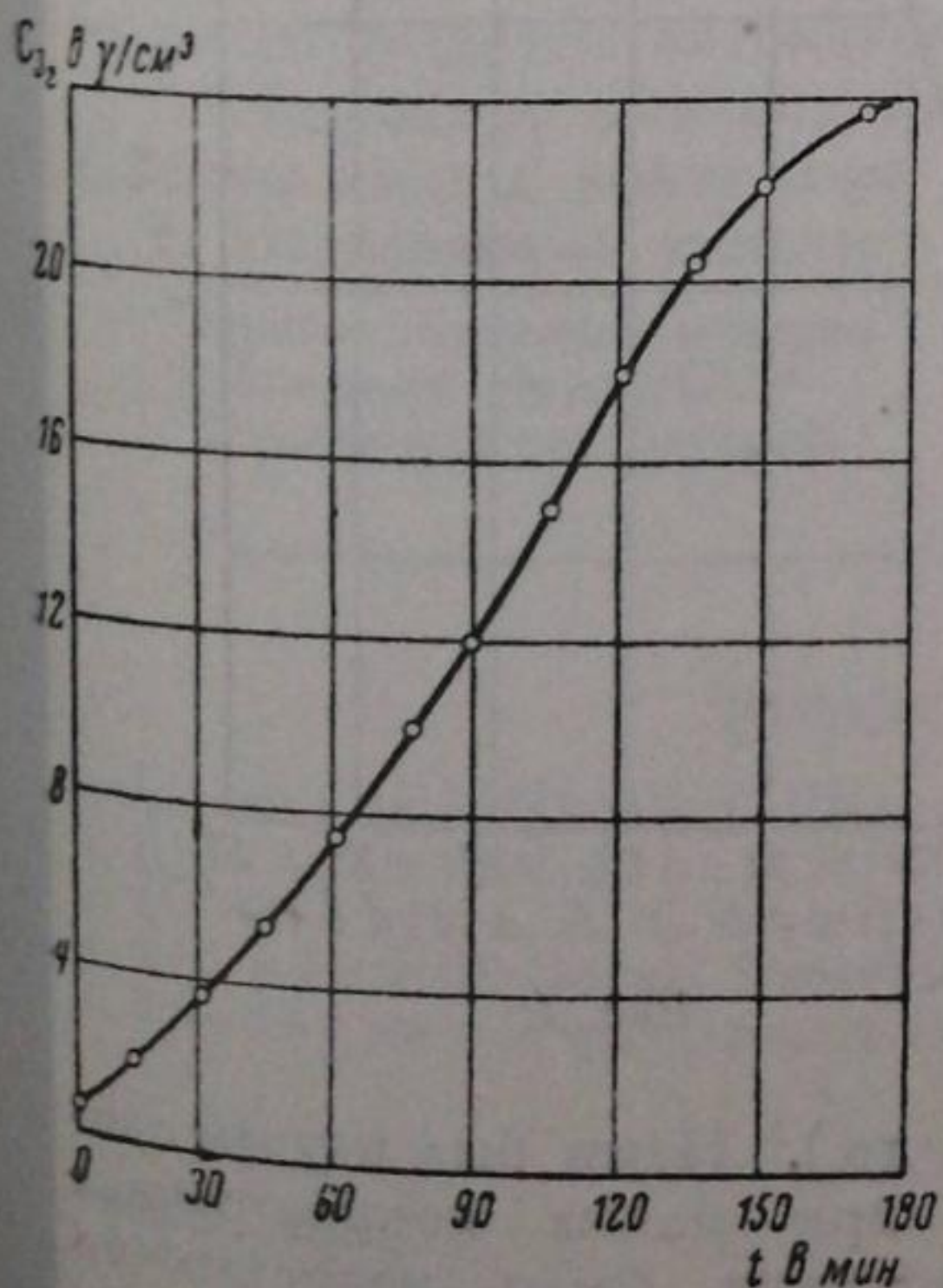


Рис. 4.

Таблица 5

$t_{\text{мин}}$	$C_{J_2}$ в $\gamma/\text{см}^3$	$t_{\text{мин}}$	$C_{J_2}$ в $\gamma/\text{см}^3$
15	1,93	90	12,18
30	3,48	105	15,08
45	5,36	120	17,96
60	7,50	135	20,47
75	10,03	150	21,49

Для объяснения такого специфического вида кривой приходится предположить, что разложение иодистого калия, при указанных выше условиях, является автокаталитическим процессом, при котором свободный иод служит катализатором.

### Взаимодействие иода с крахмалом

Процесс взаимодействия иода с крахмалом изучался рядом исследователей. Несмотря на это, механизм его до настоящего времени нельзя считать окончательно выясненным. Некоторые исследователи (Милиус,

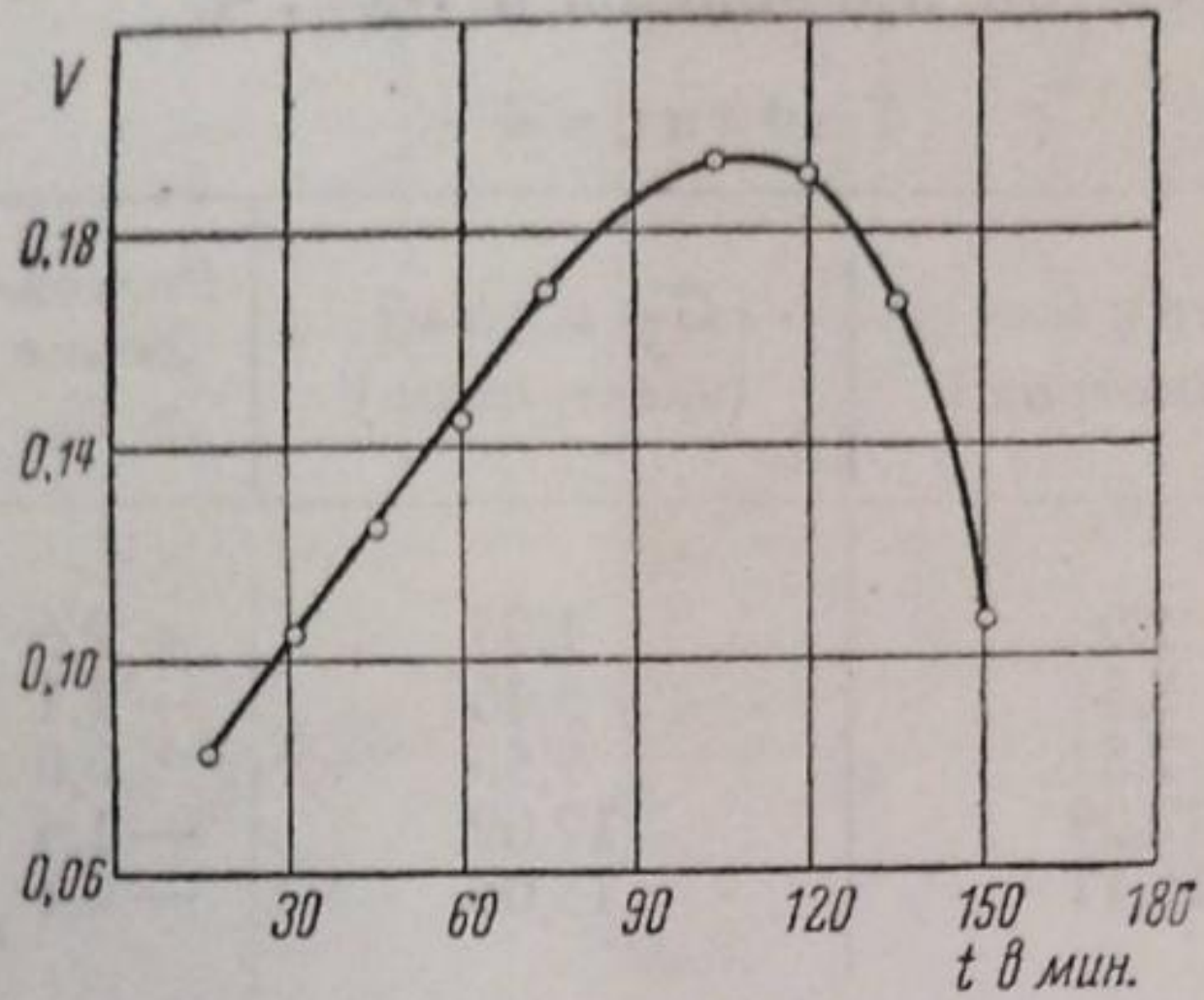


Рис. 5.

Таблица 6

$C_{J_2}$ в $\gamma/\text{см}^3$	Количество $J_2$ в $\text{мг}$ , поглощенное 1 г крахмала
2,47	1,26
6, 0	2,89
11,50	5,92
21,00	11,81
48,47	23,90
93,33	42,71
173,80	67,45

Рувье, Мюссе, Эндрюс, Зейферт, Мюррей и т. д.) считают голубой иодокрахмал индивидуальным химическим соединением. Однако противоречивость данных о его химическом составе говорит против такого предположения. Более обоснованным является предположение о том, что процесс взаимодействия иода с крахмалом имеет адсорбционный

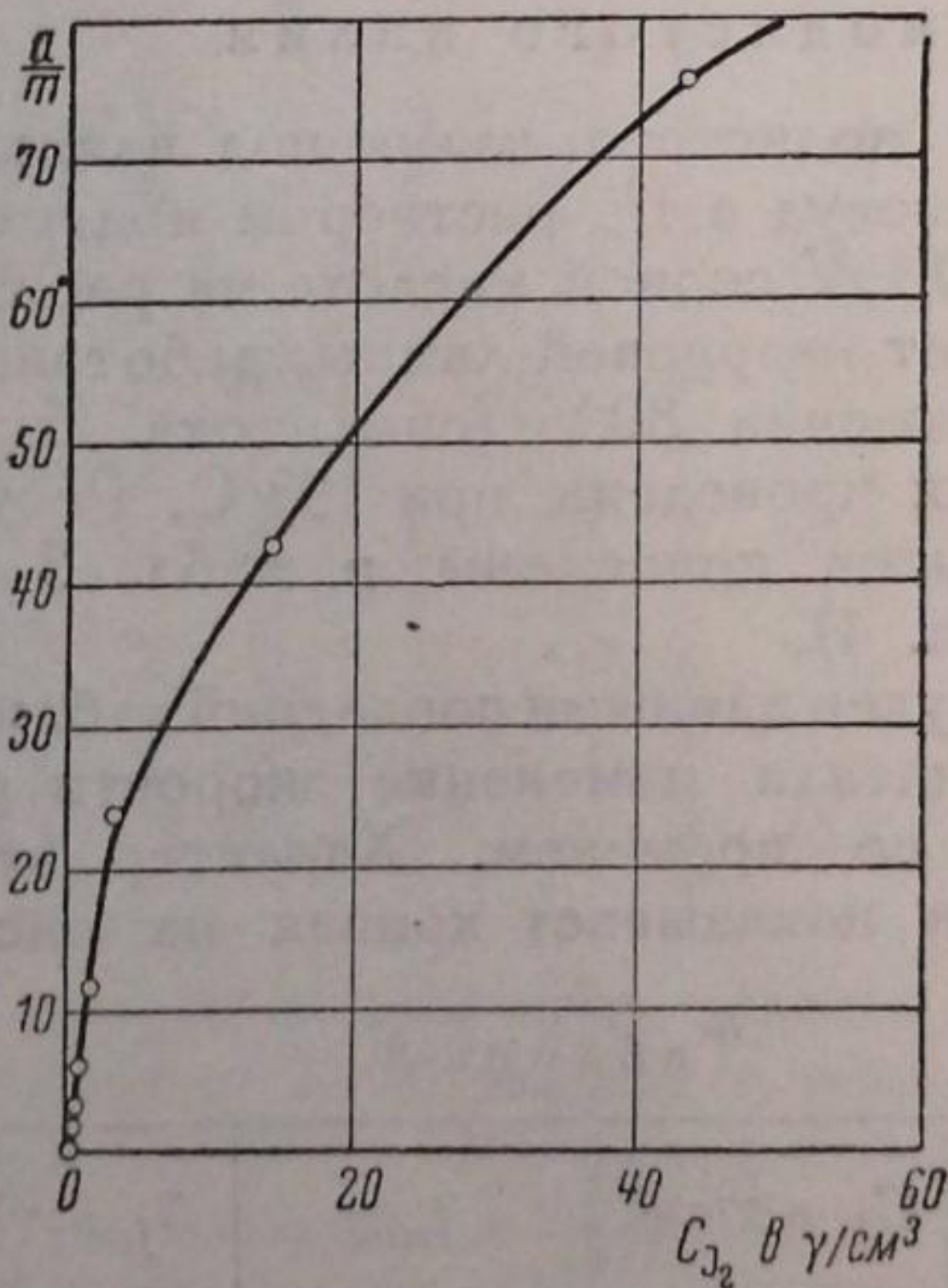


Рис. 6.

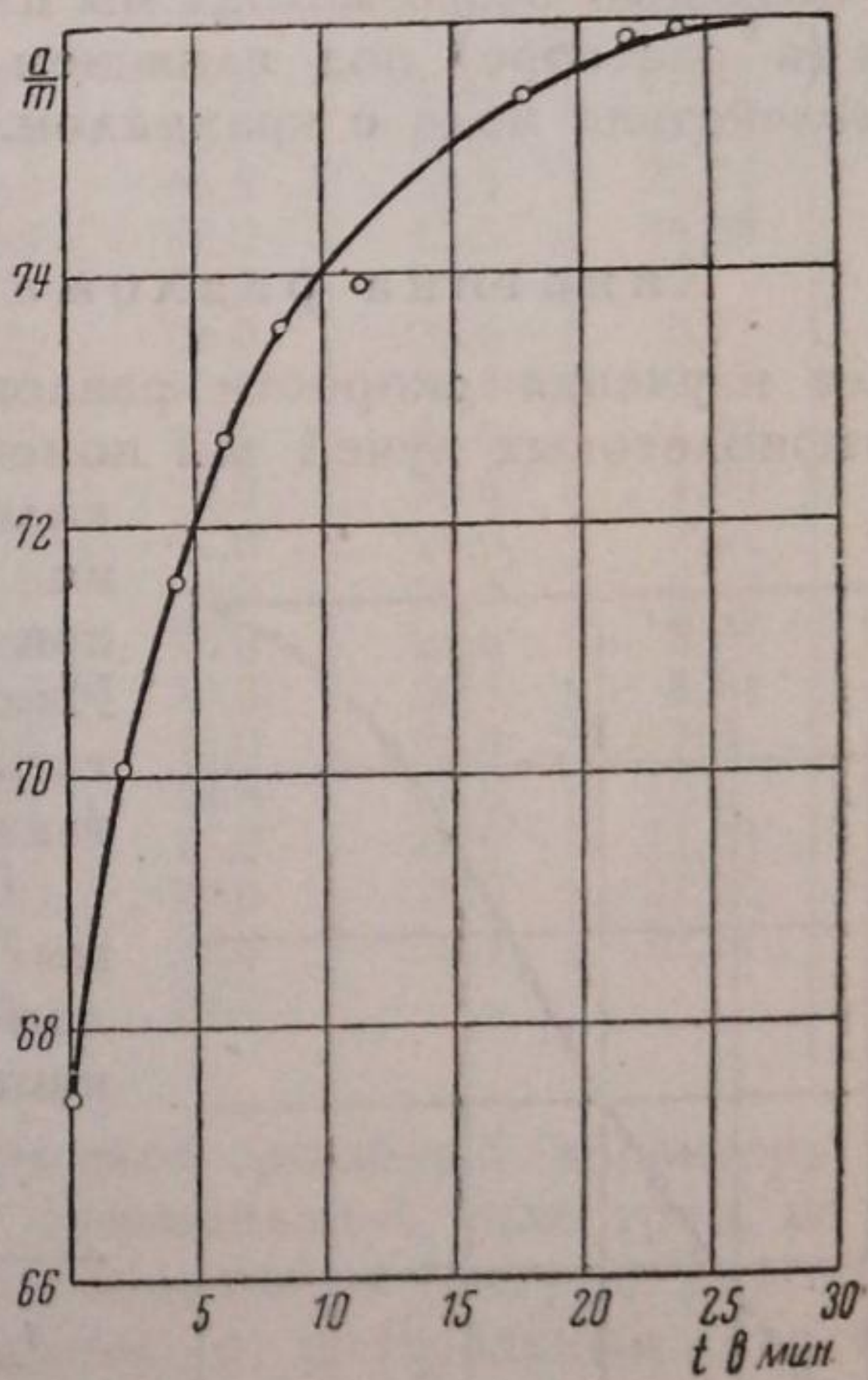


Рис. 7.

характер (Кюстер, Бергер, Лоттер-Мозер и др.).<sup>5</sup> Нами был изучен процесс взаимодействия иода с крахмалом при малых концентрациях свободного иода, что до настоящего времени было недостаточно исследовано. Мы предположили, что связанный с крахмалом иод не

оказывает деполаризующего действия, вследствие этого прибавление крахмала к раствору иода должно вызвать уменьшение силы тока в момент замыкания цепи, по которому легко рассчитать концентрацию иода, не связанного с крахмалом.

Опыты показали, что незначительное количество крахмала, добавленное к раствору иодистого калия, не изменяет силы тока, проходящего через раствор, в то время как прибавление такого же количества крахмала к раствору, содержащему свободный иод, резко понижает силу тока в момент замыкания цепи.

Для опытов применялся 0,2% раствор крахмала (растворимый крахмал Кальбаума), приготовленный на 1% растворе иодистого калия в 0,1 N растворе серной кислоты. Опыты были проведены при 18° C. Результаты измерений приведены в табл. 6 (см. также рис. 6).

Таблица 7

$t_{мин}$	$\frac{a}{m}$	$t_{мин}$	$\frac{a}{m}$	$t_{мин}$	$\frac{a}{m}$	$t_{мин}$	$\frac{a}{m}$	$t_{мин}$	$\frac{a}{m}^1)$
0	67,45	6	72,67	15	74,24	20	75,40	26	75,87
2	70,06	8	73,55	16	74,24	22	75,87	—	—
4	71,51	12	73,84	18	75,40	24	75,87	30	75,98

Подобным методом мы изучили также кинетику взаимодействия иода с крахмалом. Результаты опытов даны в табл. 7 (см. также рис. 7).

### Выводы

1. Выводится формула для изменения силы тока, протекающего через раствор при электролизе, для случая, когда применяемое напряжение меньше потенциала разложения.
2. Предложен электрохимический метод определения малых количеств свободного иода в растворе, основанный на его деполаризующем действии.
3. Применяя разработанную методику, исследована кинетика разложения иодистого калия в кислом растворе, под влиянием ультрафиолетовых лучей.
4. Показано, что процесс разложения иодистого калия в подобных условиях является автокаталитическим.
5. Пользуясь электрохимическим методом, исследован процесс взаимодействия иода с крахмалом.
6. Исследована кинетика взаимодействия иода с крахмалом.

Гидробиологическая станция  
Академии Наук СССР  
Химическая лаборатория

Поступило в редакцию  
7 декабря 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шукарев, ЖРФХО, J. Phys. Chem., 113, 441, 1917.
2. Шукарев и Сысоев, ЖРФХО, часть химич., 60, 669, 1928.
3. S. V. Foulk and A. T. Warden, J. Am. Chem. Soc., 48, 2044, 1926.
4. Е. Янке и Ф. Эмде, Таблицы функций, 1934.
5. Горбачев и Виноградова, ЖРФХО, часть химич., 59, 433, 1927.

1)  $\frac{a}{m}$  — количество мг  $J_2$ , поглощенного 1 г крахмала.

## НАПРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Т. А. Попова

Направление кристаллизации для сплавов отдельных областей диаграммы плавкости вполне определяется постепенным изменением состава жидкой фазы, а также составом выделяющейся твердой при охлаждении сплавов до момента достижения пограничной поверхности.

Необходимый для этого анализ жидкой и твердой фаз в общем случае металлических и силикатных систем практически невозможен.

В настоящей статье мы предлагаем, как в свое время для тройных систем<sup>1)</sup> получить эти данные расчетным путем, на основании температурных данных поверхности ликвидуса.

При расчетах мы полагаем всегда диаграмму разбитой на элементарные тетраэдры, где, как было показано<sup>2)</sup>, изотермы области компонента представляют собой плоскости.

Пусть некоторый сплав, с температурой для верхнего предела кристаллизации (полного исчезновения кристаллов), равной  $t$ , охладился с температуры  $t$  до температуры  $t_1$ . Состав жидкой фазы его при этом изменился. Имея уравнения для двух изотерм с температурами  $t$  и  $t_1$ , мы можем легко вычислить этот изменившийся состав жидкой фазы для температуры  $t_1$ .

Для расчета изотермы ( $x_1 + Bx_2 + Cx_3 + Dx_4 = 0$ ) достаточно трех опытных данных<sup>3)</sup>.

Через  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  и  $x_4$  здесь обозначены соответственно количества отдельных компонентов в процентах.

Итак, пусть для рассматриваемого сплава при температуре  $t$  количества отдельных компонентов будут обозначены через  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  и  $x_4$ . При охлаждении до  $t_1$  в состав жидкой фазы будут входить те же компоненты, но в других соотношениях; обозначим их количества соответственно через  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  и  $y_4$ .

Тогда нахождение траекторий точек, изображающих состав меняющейся при охлаждении жидкой фазы, можно свести к задаче последовательного перевода точек одной плоскости на другую, что может быть выполнено при помощи непрерывных линейных преобразований:

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4, \\ y_2 &= b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4, \\ y_3 &= c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3 + c_4 x_4, \\ y_4 &= d_1 x_1 + d_2 x_2 + d_3 x_3 + d_4 x_4. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

При вычислении коэффициентов преобразования можно использовать инвариантное соотношение  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 = 100$ . Выразив  $y$  через  $x$  на основании (1), мы получаем

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = (a_1 + b_1 + c_1 + d_1)x_1 + (a_2 + b_2 + c_2 + d_2)x_2 + \\ + (a_3 + b_3 + c_3 + d_3)x_3 + (a_4 + b_4 + c_4 + d_4)x_4,$$

1) Журнал физич. химии, 6, 10, 1343, 1935.

2) Журнал физич. химии, 8, 1, 85, 1936.

3) Желательно шире расположенных внутри области.

откуда имеем

$$a_1 + b_1 + c_1 + d_1 = 1; \quad a_2 + b_2 + c_2 + d_2 = s \text{ и т. д.}$$

Кроме того мы можем использовать соотношения между коэффициентами преобразования, в частном случае при пересечении изотермами сторон тетраэдра<sup>1)</sup>, а именно имеем следующие равенства:  $d_1 = a_4$ ,  $d_2 = b_4$ ,  $d_3 = c_4$ ,  $c_2 = b_3$  и  $b_1 = a_2$ , откуда получаем  $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 = 1$ .

Зная точки пересечения изотерм с ребрами тетраэдра, для которых известно перемещение с изотермы  $t$  на изотерму  $t'$ , мы располагаем достаточным количеством данных для нахождения коэффициентов преобразования и проверки их.

Вычислив их, легко находим составы жидкой фазы для всех составов любой изотермы  $t$  при охлаждении их до температуры  $t_1$ .

Зная путь изменения состава жидкой фазы, легко решить вопрос о выделении твердой фазы при охлаждении и вместе с тем о типе кристаллизации.

Пусть состав с жидкой фазой  $x_1 = A$ ,  $x_2 = B$ ,  $x_3 = C$  и  $x_4 = D$  охлаждался от температуры  $t$  до  $t_1$ ; состав ее при этом изменился следующим образом:  $x_1 = A_1$ ,  $x_2 = B_1$ ,  $x_3 = C_1$  и  $x_4 = D_1$ . При охлаждении в общем случае выделились соответственно  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ ,  $z_4$  в твердой фазе. Тогда количества в процентах компонентов жидкой фазы при  $t_1$  будут равны соответственно

$$\frac{100(A - z_1)}{100 - z_1 - z_2 - z_3 - z_4} = A_1; \quad \frac{100(B - z_2)}{100 - z_1 - z_2 - z_3 - z_4} = B_1;$$

и

$$\frac{100(C - z_3)}{100 - z_1 - z_2 - z_3 - z_4} = C_1 \quad \text{и} \quad \frac{100(D - z_4)}{100 - z_1 - z_2 - z_3 - z_4} = D_1.$$

Вопрос о типе кристаллизации можно выяснить, не решая этих уравнений постановками  $z_1 = 0$ ,  $z_2 = 0$ ,  $z_3 = 0$ . Если все четыре уравнения окажутся совместными и имеющими физический смысл, то здесь будет иметь случай выкристаллизовывания чистого компонента; в противном случае можно попробовать далее подстановки  $z_1 = 0$ ,  $z_2 = 0$ ; если уравнения окажутся совместными, то имеет место случай выделения бинарных растворов.

В виду исключительной скудности опытного материала, придется для иллюстрации сказанного ограничиться примером из работы над четверной системой  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ <sup>1)</sup>.

Данные этой работы, как нами однажды указывалось, не могут претендовать на большую точность, что не может не сказаться при расчетах.

Для расчета используем найденные нами уравнения для области  $a = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Для изотерм 1580 и 1525° они будут таковы:

$$x_1 + 1,39x_2 + 0,5x_3 - 1,945x_4 = 0 \quad (\text{для } 1580^\circ)$$

и

$$x_1 + 0,42x_2 + 0,053x_3 - 1,57x_4 = 0^2) \quad (\text{для } 1525^\circ).$$

Они пересекут ребра тетраэдра в следующих точках:

1) $x_4 = 33,9$	2) $x_4 = 41,8$	3) $x_4 = 20,4$
$x_1 = 66,1$	$x_2 = 58,2$	$x_3 = 79,6$
$t = 1580^\circ$	$t = 1580^\circ$	$t = 1580^\circ$

1) Phil. Trans. Roy. Soc., London, A 234, No 731, 1934.

2)  $x_1 - \text{CaO}$ ,  $x_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $x_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x_4 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

$$\begin{array}{lll}
 1) & x_4 = 38,9 & 2) & x_4 = 21,1 \\
 & x_1 = 61,1 & & x_2 = 78,9 \\
 & t_1 = 1525^\circ & & t_1 = 1525^\circ \\
 & & & 3) & x_4 = 3,3 \\
 & & & & x_3 = 96,7 \\
 & & & & t_1 = 1525^\circ
 \end{array}$$

12 уравнений, изображающих перемещение точек вдоль ребер, будут иметь следующий вид:

$$\begin{array}{lll}
 61,1 = 66,1a_1 + 33,9a_4 & 0 = 58,2a_2 + 41,8a_4 & 0 = 79,6a_3 + 20,4a_4 \\
 0 = 66,1b_1 + 33,9b_4 & 78,9 = 58,2b_2 + 41,8b_4 & 0 = 79,6b_3 + 20,4b_4 \\
 0 = 66,1c_1 + 33,9c_4 & 0 = 58,2c_2 + 41,8c_4 & 96,7 = 79,6c_3 + 20,4c_4 \\
 38,9 = 66,1d_1 + 33,9d_4 & 21,1 = 58,2d_2 + 41,8d_4 & 3,3 = 79,6d_3 + 20,4d_4
 \end{array}$$

Эти уравнения, дополненные вышеупомянутыми соотношениями между коэффициентами преобразования, приводят к следующим преобразованиям:

$$\left. \begin{array}{l}
 y_1 = 0,62x_1 - 0,191x_2 - 0,152x_3 + 0,595x_4, \\
 y_2 = -0,191x_1 + 0,851x_2 - 0,096x_3 + 0,373x_4, \\
 y_3 = -0,024x_1 - 0,033x_2 + 1,203x_3 + 0,046x_4, \\
 y_4 = 0,595x_1 + 0,373x_2 + 0,046x_3 - 0,014x_4.
 \end{array} \right\} \quad (2)$$

Рассмотрим изменение состава жидкой фазы для двух сплавов с температурой (полного) плавления  $1580^\circ$  при охлаждении их до  $1525^\circ$ .

$$\begin{array}{ll}
 1) & x_1 = 35,8 \quad \text{и} \quad 2) & x_1 = 34,3 \\
 & x_2 = 25,3 & x_2 = 24,7 \\
 & x_3 = 2 & x_3 = 5 \\
 & x_4 = 36,9 & x_4 = 36
 \end{array}$$

Преобразования (1) изменяют следующим образом составы жидкой фазы для этих сплавов:

$$\begin{array}{ll}
 1) & x_1 = 39,5 \quad \text{и} \quad 2) & x_1 = 37,4 \\
 & x_2 = 27,5 & x_2 = 27,3 \\
 & x_3 = 2,4 & x_3 = 6 \\
 & x_4 = 30,6 & x_4 = 29,3
 \end{array}$$

Твердая фаза по расчетам будет состоять только лишь из  $\alpha 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и выделится его при этом около  $9,5\%$  в обоих случаях.

Москва  
Государственный научно-исследовательский  
институт стекла

Поступило в редакцию  
1 октября 1938 г.