

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА

А. Б. Налбандян

Исследовано фотохимическое окисление водорода при комнатной температуре и при давлениях от 1 до 50 мм Hg. Показано, что скорость реакции пропорциональна интенсивности освещения и зависит от парциального давления кислорода, общего давления смеси и диаметра реакционного сосуда. Выведена теоретическая формула для скорости реакции, хорошо описывающая все вышеуказанные результаты опытов. Показано, что продуктами реакции являются вода и озон. Для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ измерен квантовый выход реакции, который равен 2.

Если кислород подвергнуть облучению светом шумановской спектральной области (1750—1300 Å), то молекулы его фотодиссоциируют на атомы, причем, как было показано Герцбергом¹, один из образовавшихся атомов находится в нормальном состоянии, другой в возбужденном. В данной работе мы поставили себе задачу — исследовать реакцию атомного кислорода с гремучей смесью, с целью определения кинетики реакции, продуктов реакции, квантового выхода и наиболее вероятного механизма этой реакции.

Методика эксперимента

Источником света служила водородная разрядная трубка из кварца с алюминиевыми электродами. Напряжение на трубку подавалось от 3 kV трансформатора мощностью в 3 kW. Давление водорода в разрядной трубке равнялось 1,5 мм Hg и держалось постоянным. С этой целью к разрядной трубке была присоединена балластная колба емкостью около 3 л.

Для получения постоянства в работе разрядной трубки перед началом опытов через нее пропусклся разряд в течение нескольких суток. Вся трубка, кроме одного конца, присоединенного к реакционному сосуду, была погружена в бачок с проточной водой. Водородная трубка была отделена от реакционного сосуда флюоритовым окном, приклеенным к концу трубки белым сургучом.

Схема установки (рис. 1) аналогична схеме Дубовицкого² с той лишь разницей, что вместо кварцевых мембран применены флюоритовые пластинки. Это дало возможность получить скорости реакции в 8—10 раз больше, чем получены Дубовицким.

Газы получались электролитически, затем очищались и высушивались обычным путем. Падение давления в реакционном сосуде измерялось мембранным манометром. Чувствительность его достигала 0,005 мм Hg.

Точность измерения равнялась $\pm 0,0025$ мм Hg.

Экспериментальные результаты

Ниже приведены данные по зависимости скорости реакции от интенсивности освещения, состава реагирующей смеси и диаметра сосуда.

Результаты опытов по зависимости скорости реакции W от интенсивности освещения J представлены на рис. 2.

На кривых ясно видно, что скорость реакции прямо пропорциональна силе тока в цепи водородной трубки. Так, например, при увеличении силы тока в цепи водородной трубки от 350 до 700 mA скорость реакции в любой точке также увеличивается ровно вдвое. Таким образом, в согласии с результатами Вау и Штейнера³ мы можем утверждать, что в интересующей нас области спектра, увеличение силы тока в цепи водородной трубки влечет за собой увеличение силы света во столько же раз.

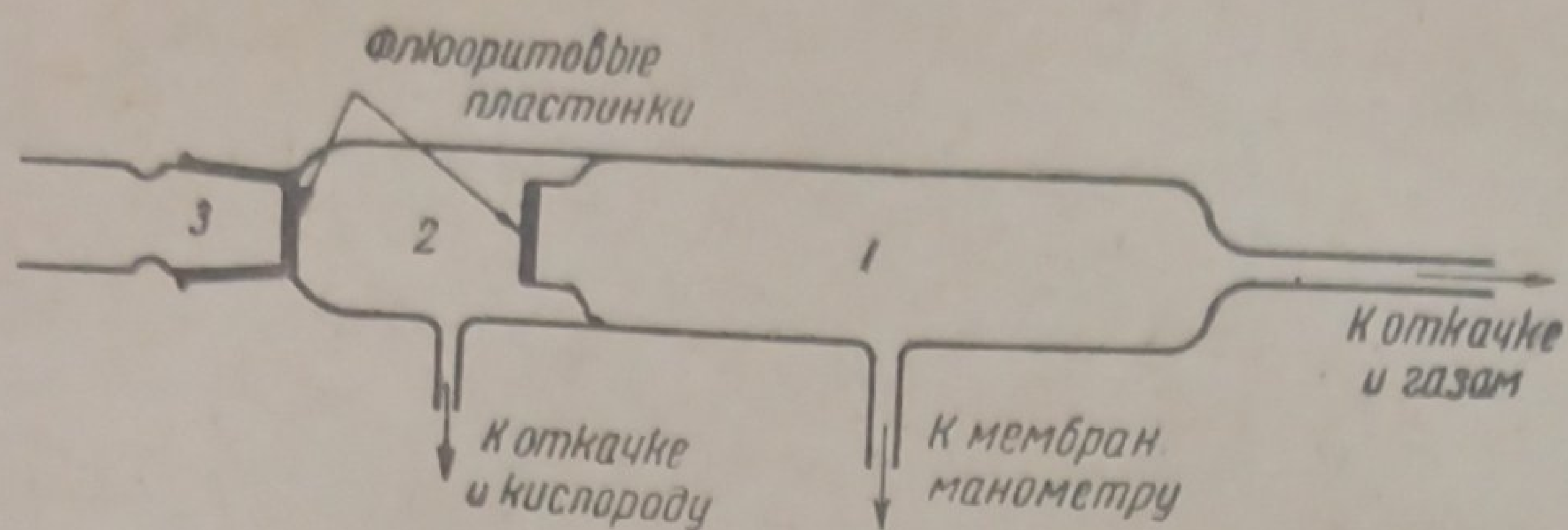


Рис. 1. Схема установки.
 1 — реакционный сосуд; 2 — пространство для впуска кислорода с целью определения коэффициента поглощения;
 3 — источник света

При подробном рассмотрении кривых, представляющих скорости реакции как функцию общего давления $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, замечаем, что для данного сосуда скорость реакции, начиная с $p = 10$ мм, не изменяется с дальнейшим увеличением общего давления смеси.

Повидимому, постоянство скорости реакции означает, 1) что вся шумановская область спектра при данном парциальном давлении O_2 полностью поглощается, и 2) что все атомы, получающиеся в реакционном сосуде вследствие расщепления O_2 под влиянием света данной области спектра, реагируют в объеме. Судя по вышеизложенным результатам, скорость реакции тем быстрее достигнет постоянного значения, чем больше парциальное давление кислорода в смеси. На рис. 3 представлены две экспериментальные кривые. Кривая 1 представляет скорость реакции в зависимости от давления для смеси $2\text{O}_2 + \text{H}_2$. Кривая 2 — для смеси $\text{O}_2 + 4\text{H}_2$. На кривой 1 скорость достигает постоянного значения уже при давлении смеси, равном 7 мм Hg, в то время как на кривой 2 для бедной кислородной смеси, даже при давлении, равном 12 мм Hg, скорость реакции еще не достигла своего постоянного значения.

Аналогично действию повышенной концентрации кислорода, на скорости реакции должно сказаться и повышение давления реагирующей смеси, так как, чем больше давление смеси, тем больше затруднена диффузия атомов кислорода к стенкам, и тем больше вероятность того, что атом кислорода прореагирует в объеме, раньше чем он успеет рекомбинировать на стенках.

На рис. 4 приведены две кривые. Кривая 1 представляет скорость реакции в зависимости от давления $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Кривая 2 — скорость реакции при тех же парциальных давлениях гремучей смеси и той же интенсивности освещения, но для смеси, разбавленной аргоном шести-

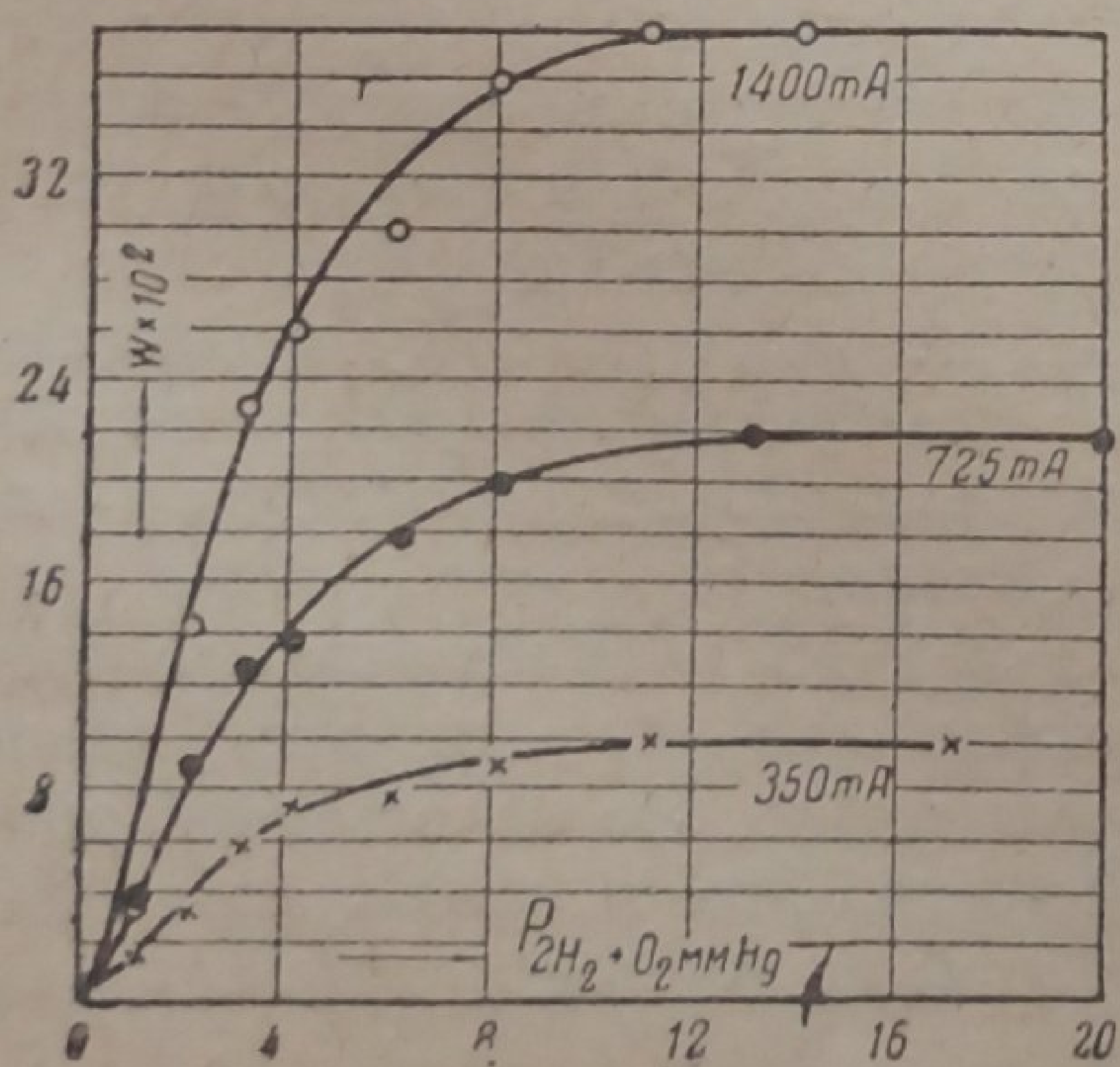


Рис. 2

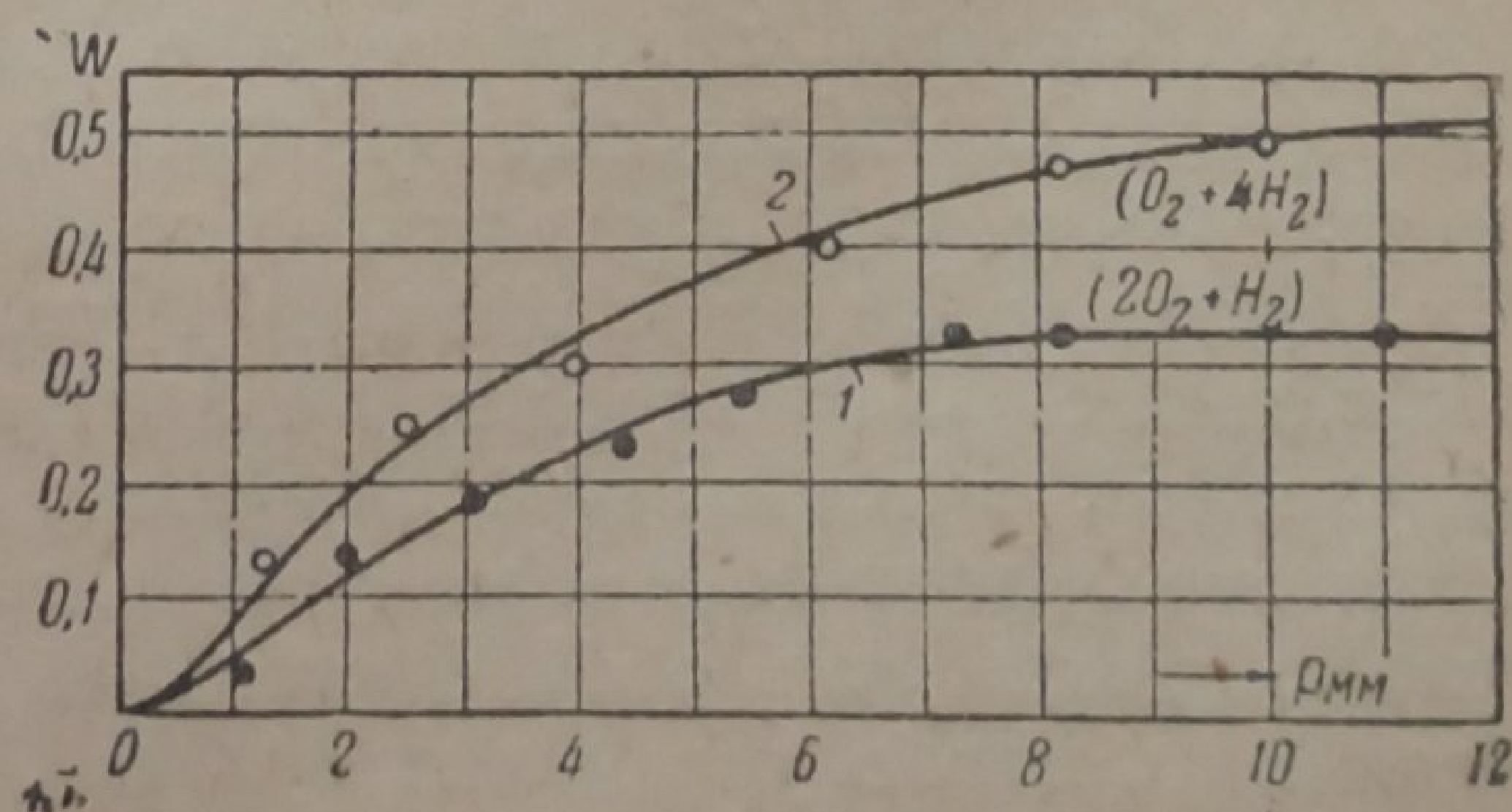


Рис. 3

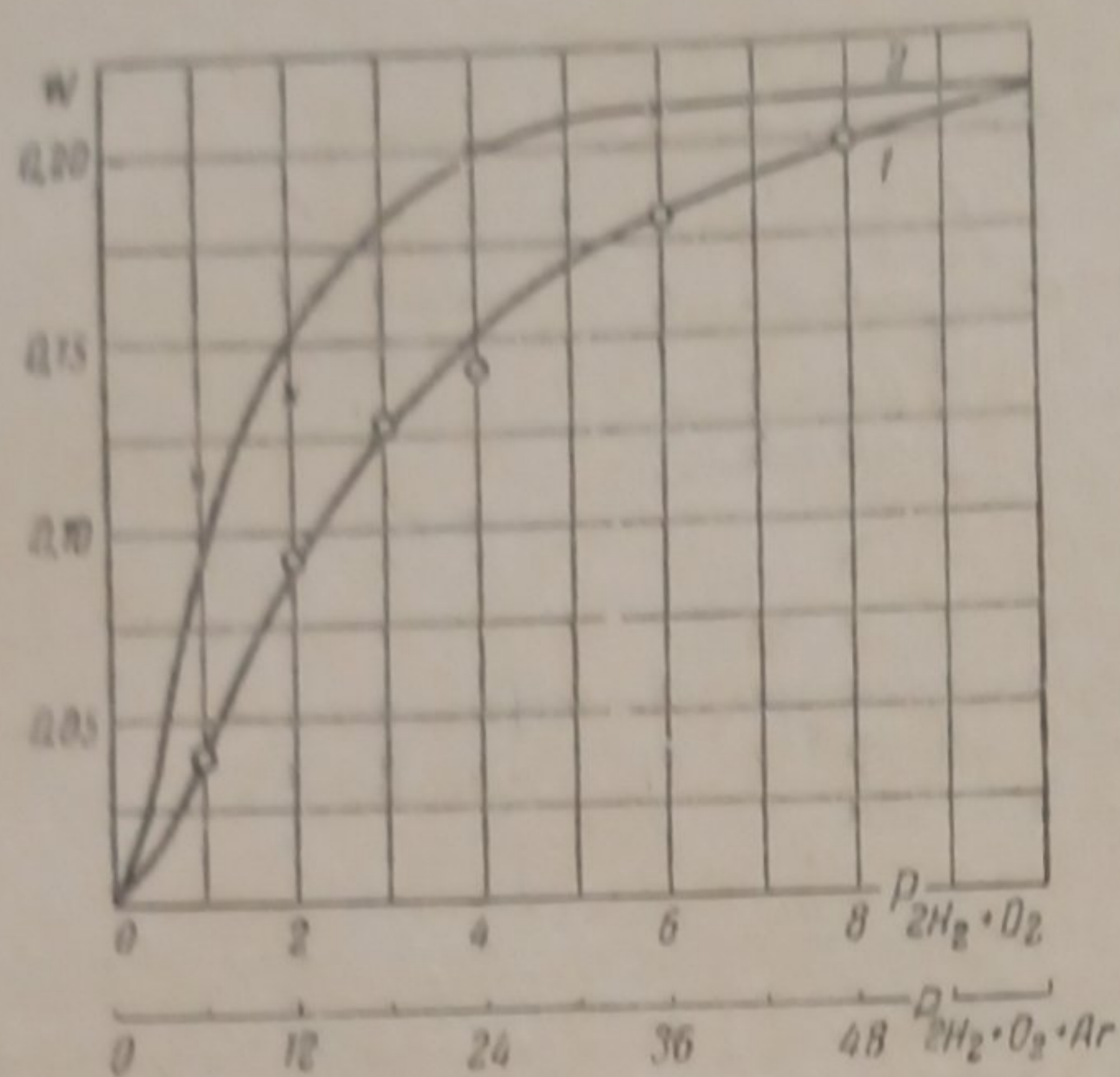


Рис. 4

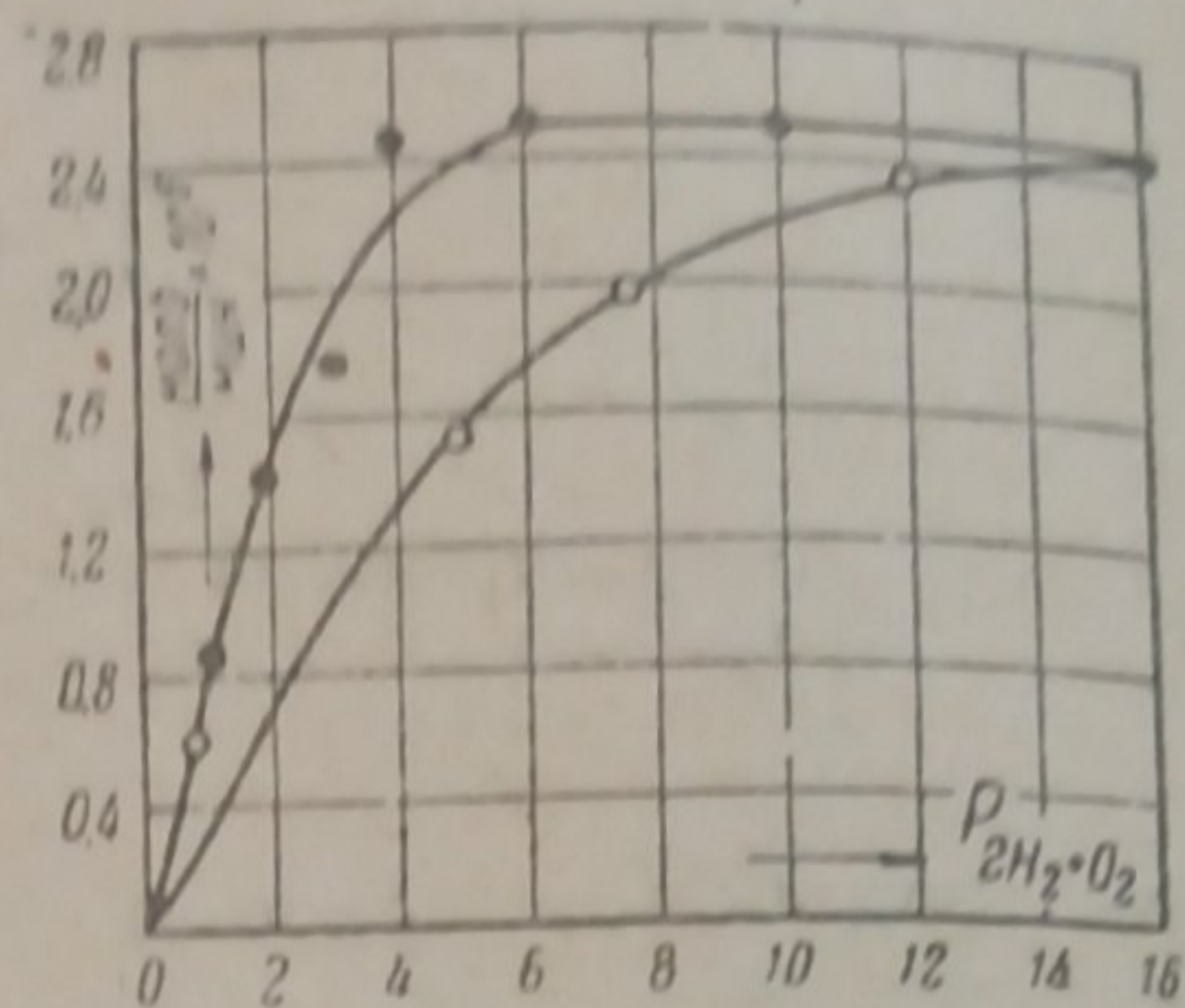


Рис. 5

кратно. Как видно из рисунка, на кривой 1 скорость достигает постоянного значения при давлении $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, равном 10 мм Hg, в то время как в разбавленной аргоном смеси скорость достигает того же значения уже при парциальном давлении $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, равном примерно 6 мм Hg.

К тому же результату приходим, если изменим размеры сосуда. Скорости реакции, соответствующие двум различным диаметрам сосуда, при их одинаковой длине и постоянной интенсивности освещения, представлены на рис. 5. На оси абсцисс нанесены давления смеси, на оси ординат — количество образовавшегося вещества в молях за 5 мин. освещения. Как видно из кривых, при увеличении диаметра сосуда, давление смеси, при котором скорость достигает того же значения, уменьшается. Это и понятно, так как в широком сосуде время, потребное для диффузии активного центра к поверхности, больше, чем для того же давления в узком сосуде, и, следовательно, вероятность того, что в широком сосуде активный центр вступит в реакцию прежде, чем он успеет продиффундировать к стенке, больше, чем при тех же условиях в узком сосуде. На основании того, что активные центры могут погибнуть как вследствие реакции в объеме, так и вследствие их диффузии к стенкам сосуда, мы можем для описания процессов, происходящих в реакционном сосуде, составить, следуя примеру Сорокина и др.⁴ и Н. Н. Семенова,⁵ следующее линейное дифференциальное уравнение:

$$D \frac{d^2 n_1}{dx^2} - gn_1 + n_0 = 0, \quad (1)$$

где n_0 есть число активных центров, образующихся каждую секунду в единице объема, n_1 — концентрация активных центров в данный момент, g — некоторый коэффициент, зависящий от состава и давления смеси и ее температуры, D — коэффициент диффузии. Решив это уравнение относительно n_1 , проинтегрировав результат по всему объему и разделив его на время $\Delta\tau$, необходимое для вхождения в реакцию активного центра, получим выражение для скорости реакции. Здесь следует учесть еще, что в наших опытах поперечное сечение светового пучка, проходящего через реакционный сосуд, было в 2—3 раза меньше диаметра последнего. Поэтому для полноты картины следует написать второе уравнение, описывающее процессы, происходящие вне освещенной зоны. Для этого достаточно из уравнения (1) исключить n_0 и поставить другие индексы для обозначения концентрации активных центров. Следовательно, новое уравнение будет:

$$D \frac{d^2 n_2}{dx^2} - gn_2 = 0. \quad (2)$$

Поскольку опыты велись в цилиндрическом сосуде, уравнения (1) и (2) следует представить в полярных координатах:

$$D \left(\frac{d^2 n_1}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dn_1}{dr} \right) - gn_1 + n_0 = 0, \quad (3)$$

$$D \left(\frac{d^2 n_2}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dn_2}{dr} \right) - gn_2 = 0. \quad (4)$$

Чтобы решить эти уравнения, нам нужно привести их к уравнению Бесселя. Для этого достаточно ввести новую переменную

$$\varrho = i \sqrt{\frac{g}{D}} r$$

и подставить значения

$$r = \frac{\varrho}{i \sqrt{\frac{g}{D}}}, \quad dr = \frac{d\varrho}{i \sqrt{\frac{g}{D}}} \quad \text{и} \quad (dr)^2 = -\frac{(d\varrho)^2}{\frac{g}{D}}$$

в уравнения (4) и (3) без свободного члена. После подстановки r , dr и $(dr)^2$ и сокращения подобных членов получим уравнение Бесселя типа:

$$\frac{d^2 n}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{dn}{d\varrho} + n = 0. \quad (5)$$

Общим решением уравнения (5) для части сосуда, подвергнутого облучению, будет⁶:

$$n_1 = A_1 I_0 \left(\sqrt{\frac{g}{D}} r \right) + \frac{n_0}{g}. \quad (6)$$

Для остальной части

$$n_2 = A_2 I_0 \left(\sqrt{\frac{g}{D}} r \right) + B_2 K_0 \left(\sqrt{\frac{g}{D}} r \right), \quad (7)$$

где $I_0 \left(\sqrt{\frac{g}{D}} r \right) = J_0 \left(i \sqrt{\frac{g}{D}} r \right)$ есть функция Бесселя нулевого порядка, и $K_0 \left(\sqrt{\frac{g}{D}} r \right)$ — некоторая функция, связанная с функцией Ханкеля соотношением $K_0(x) = \frac{1}{2} \pi i H_0(ix)$. Для определения констант интегрирования, воспользуемся граничными условиями:

1. При $r = r_1$

$$n_1 = n_2 \quad \text{и} \quad \frac{\partial n_1}{\partial r} = \frac{\partial n_2}{\partial r},$$

т. е. на границе между освещенной и неосвещенной зоной концентрации активных центров и их производные равны друг другу.

2. При $r = r_2$

$$n_2 = 0,$$

т. е. на стенках сосуда концентрация активных центров равна нулю.

Для краткости, обозначим $\sqrt{\frac{g}{D}}$ через γ .

Тогда

$$1. \quad A_1 I_0(\gamma r_1) + \frac{n_0}{g} = A_2 I_0(\gamma r_1) + B_2 K_0(\gamma r_1),$$

$$2. \quad A_1 I_1(\gamma r_1) = A_2 I_1(\gamma r_1) - B_2 K_1(\gamma r_1),$$

$$3. \quad A_2 I_0(\gamma r_2) = -B_2 K_0(\gamma r_2).$$

Таким образом, для определения трех констант интегрирования имеем три уравнения.

Из этих уравнений получаем, что

$$A_1 = -\frac{n_0 B}{g A} \frac{1}{I_0(\gamma r_1)};$$

$$A_2 = \frac{n_0}{g} \frac{1}{I_0(\gamma r_1)} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{K_0(\gamma r_2)}{I_0(\gamma r_2)};$$

$$B_2 = \frac{n_0}{g} \frac{1}{I_0(\gamma r_1)} \frac{1}{A};$$

где

$$A = \frac{K_0(\gamma r_1)}{I_0(\gamma r_1)} + \frac{K_1(\gamma r_1)}{I_1(\gamma r_1)}; \quad B = \frac{K_0(\gamma r_2)}{I_0(\gamma r_2)} + \frac{K_1(\gamma r_1)}{I_1(\gamma r_1)}.$$

$I_1(\gamma r_1) = -iJ_1(i\gamma r_1)$ и $J_1(i\gamma r)$ есть Бесселева функция первого порядка. Подставляя значения A_1 , A_2 и B_2 в уравнения (6) и (7), получим для n_1 и n_2 следующие выражения:

$$n_1 = \frac{n_0}{g} \left[1 - \frac{B}{A} \frac{I_0(\gamma r)}{I_0(\gamma r_1)} \right], \quad (8)$$

$$n_2 = \frac{n_0}{g} \frac{1}{A} \frac{1}{I_0(\gamma r_1)} \left[K_0(\gamma r) - \frac{K_0(\gamma r_2)}{I_0(\gamma r_2)} \cdot I_0(\gamma r) \right]. \quad (9)$$

Общее число активных центров по всему сосуду будет:

$$N = N_1 + N_2 = 2\pi \left[\int_0^{r_1} n_1 r dr + \int_{r_1}^{r_2} n_2 r dr \right];$$

$$N_1 = 2\pi \int_0^{r_1} n_1 r dr = \frac{2\pi n_0}{g} \frac{r_1^2}{2} \left[1 - \frac{B}{A} \cdot \frac{1}{\gamma r} \frac{I_1(\gamma r_1)}{I_0(\gamma r_1)} \right]$$

$$N_2 = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} n_2 r dr = -\frac{2\pi n_0}{g} \frac{1}{I_0(\gamma r_1)} \frac{1}{A} \left\{ \frac{r^2}{\gamma} K_1(\gamma r_2) - \frac{r_1}{\gamma} K_1(\gamma r_1) + \right. \\ \left. + \frac{K_0(\gamma r_2)}{I_0(\gamma r_2)} \left[\frac{r_2}{\gamma} I_1(\gamma r_2) - \frac{r_1}{\gamma} I_1(\gamma r_1) \right] \right\}.$$

Учитывая, что $\gamma r = \sqrt{\frac{g}{D}} r = \sqrt{\frac{g}{4D}} d = \sqrt{\frac{3g}{4\lambda c}} d$,

$$c = \frac{q\lambda^1}{\Delta\tau}$$

$$\lambda = \frac{\lambda_0^2}{p}$$

$g\Delta\tau = \beta$, где β есть вероятность обрыва цепи, и положив диаметр реакционного сосуда

$$d_2 = \delta d_1,$$

где $\delta \geq 1$ и d_1 — поперечное сечение светового пучка, а число начальных центров n_0 равным $J(1 - e^{-kO_2 t})$, где J — интенсивность света, попадающего в реакционный сосуд; K — коэффициент поглощения света средой (кислородом), O_2 — парциальное давление кислорода в реакцион-

1) q — число столкновений, которые претерпевает активный центр до вступления в реакцию.

2) λ — длина свободного пробега активного центра при 1 мм давления.

ном сосуде, l — длина реакционного сосуда, — получим для скорости фотохимической реакции следующее развернутое выражение:

$$W = \frac{\pi J d_1^2}{4} (1 - e^{-k_0 l}) \left\{ \left[1 - \frac{K_0(a p \delta d_1)}{J_0(a p \delta d_1)} + \frac{K_1(a p d_1)}{J_1(a p d_1)} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{J_1(a p d_1)}{J_0(a p d_1)} \right] + \right. \\ \left. + \frac{2}{\frac{K_0(a p \delta d_1)}{J_0(a p \delta d_1)} + \frac{K_1(a p d_1)}{J_1(a p d_1)}} \cdot \frac{1}{a p d_1} \cdot \frac{1}{J_0(a p d_1)} \left[\delta K_1(a p \delta d_1) - K_1(a p d_1) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{K_0(a p \delta d_1)}{J_0(a p \delta d_1)} \cdot (\delta J_1(a p \delta d_1) - J_1(a p d_1)) \right] \right\}, \quad (10)$$

где

$$a = \sqrt{\frac{3\beta}{4\lambda_0^2 q}}$$

В том случае, когда поперечное сечение светового пучка, проходящего через реакционный сосуд, совпадает с диаметром последнего, выражение для скорости реакции очень упрощается, превращаясь в следующее:

$$W = \frac{\pi J}{\beta} \frac{d_1^2}{4} (1 - e^{-k_0 l}) \left(1 - \frac{-i}{a p d_1} \frac{J_1(i a p d_1)}{J_0(i a p d_1)} \right).$$

Для наглядности график функции $1 - \frac{-i J_1(ix)}{\frac{x}{2} J_0(ix)}$ в зависимости от x

представлен на рис. 6, где $x = \sqrt{\frac{3\beta}{4\lambda_0^2 q}}$. Исходя из этого упрощенного уравнения, определим значение $a = \sqrt{\frac{3\beta}{4\lambda_0^2 q}}$, а, следовательно, и примерное значение q .

При одинаковой интенсивности освещения, отношение скоростей $\frac{W_1}{W_2}$ фотохимического окисления в сосудах с диаметрами d_1 и d_2 , при одинаковом парциальном давлении O_2 и одинаковом общем давлении $p_{2H_2+O_2}$ будет:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{r_1^2}{r_2^2} \frac{1 - \frac{-i J_1(ix_1)}{\frac{x_1}{2} J_0(ix_1)}}{1 - \frac{i J_1(ix_2)}{\frac{x_2}{2} J_0(ix_2)}}$$

где

$$x_1 = \sqrt{\frac{3\beta}{4q\lambda_0^2}} p d_1,$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{3\beta}{4q\lambda_0^2}} p d_2.$$

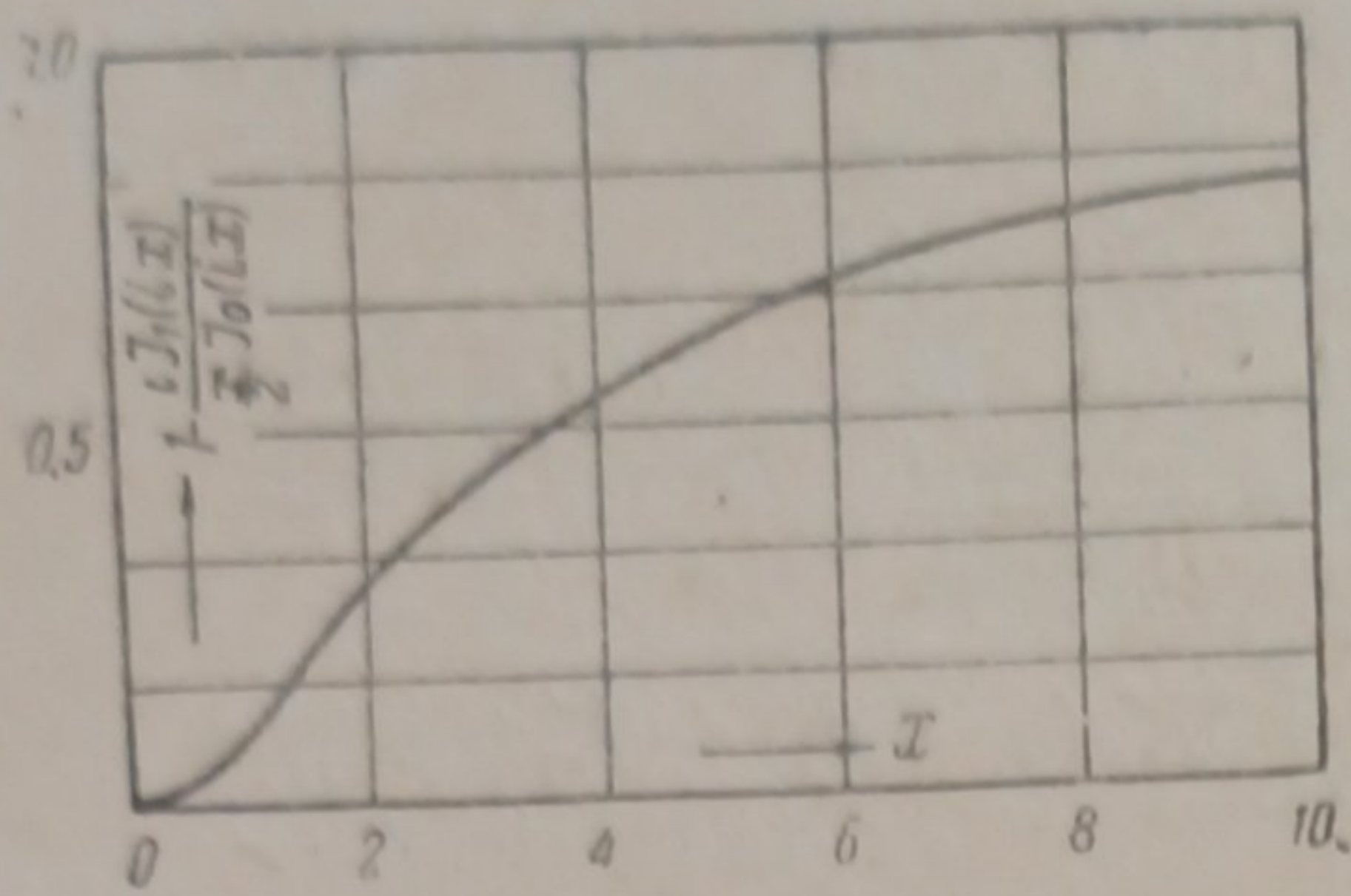


Рис. 6

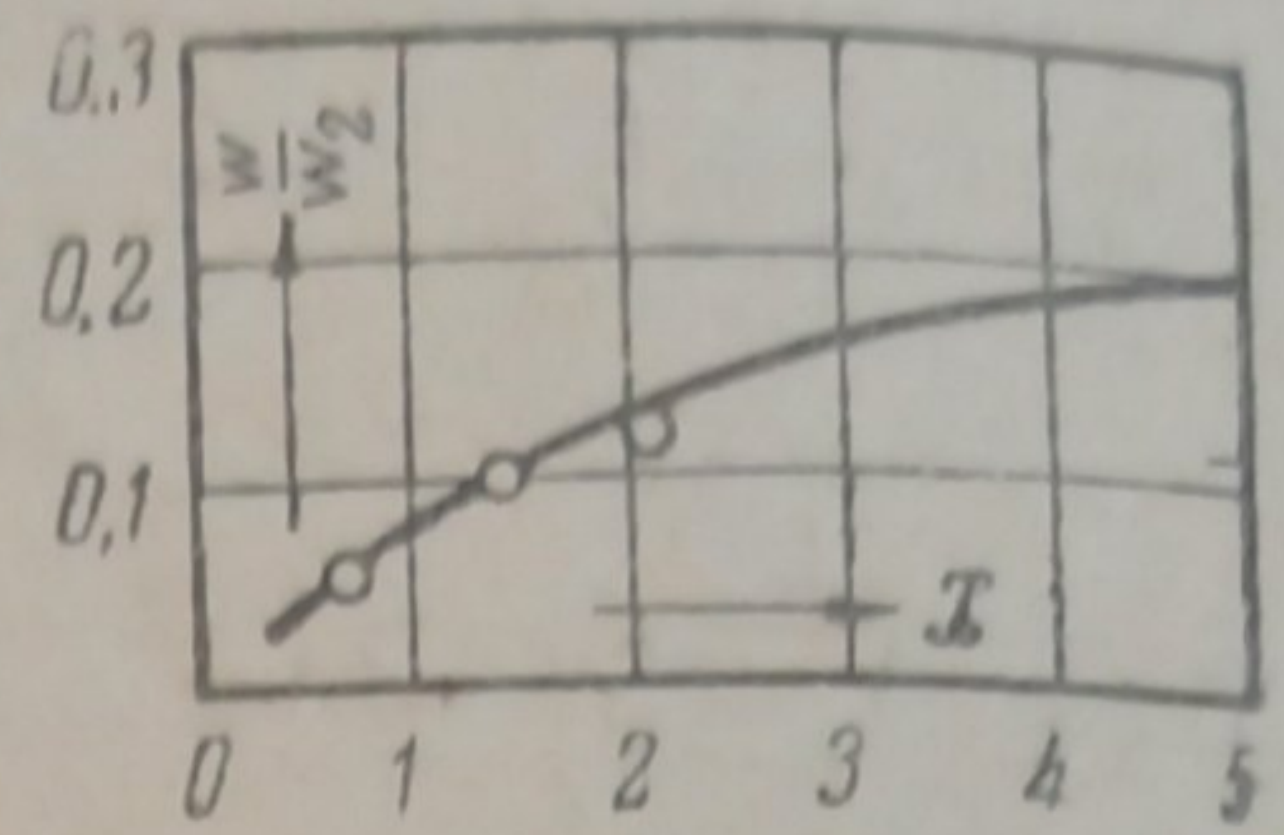


Рис. 7

В наших опытах $d_1 = 2,5$ см; $d_2 = 5$ см. Следовательно:

$$x_2 = 2x_1,$$

и стало быть:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{4} \frac{1 - \frac{-iJ_1(ix_1)}{\frac{x_1}{2} J_0(ix_1)}}{1 - \frac{-iJ_1(2ix_1)}{x_1 J_0(2ix_1)}}.$$

Построим график $\frac{W_1}{W_2}$ как функцию от аргумента x , взяв соответствующие значения $J_0(ix)$ и $-iJ_1(ix)$ из таблиц для цилиндрических функций Янке и Эмде (табл. 1). Полученная кривая изображена на рис. 7 сплошной линией.

Таблица 1

x	$J(ix)$	$-iJ_1(ix)$	$1 - \frac{iJ_1(ix)}{\frac{x}{2} J_0(ix)}$	$\frac{W_1}{W_2}$
0,5	1,06	0,26	0,02	0,05
1	1,27	0,57	0,1	0,08
2	2,28	1,59	0,3	0,13
3	4,88	3,95	0,46	0,16
4	11,3	9,76	0,47	0,185
5	27,24	24,34	0,64	0,2
6	67,0	61,34	0,7	—
8	427,0	399,9	0,77	—
10	28,15	2671	0,81	—

Нами было из опыта получено, что $\frac{W_1}{W_2}$ при различных $p_{2H_2+O_2}$ имеет следующие значения:

Давление смеси в мм Hg	$\frac{W_1}{W_2}$
1	0,06
2	0,1
3	0,11

По графику, $\frac{W_1}{W_2} = 0,06$ соответствует $x_1 = 0,7$. Из опыта $\frac{W_1}{W_2} = 0,06$ соответствует $p_{2H_2+O_2} = 1$.

Отсюда, положив $x_1 = apd = a \cdot 1 \cdot 2,5 = 0,7$, получим для a выражение:

$$a = \frac{0,7}{2,5} = 0,28,$$

и следовательно $x_1 = 0,28 \cdot 2,5 \cdot p$.

Подставляя $p = 1, 2$ и 3 мм, получим значения x , соответствующие отношениям скоростей в найденных из опытов. Опытные значения $\frac{W_1}{W_2}$ показаны

точками на рис. 7. Как видим, опытные значения $\frac{W_1}{W_2}$ довольно хорошо совпадают с теоретической кривой.

Принимая, что $g\Delta\tau = \beta = 1$, т. е. что при комнатной температуре цепей нет, мы можем вычислить число столкновений, которые претерпевает активный центр, прежде чем вступит в реакцию с H_2 .

Полагая $\lambda_0 = 5,8 \cdot 10^{-3}$, получим, что:

$$q = \frac{3}{4(5,8 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (0,23)^2} \approx 3,5 \cdot 10^5,$$

т. е. атомы кислорода, прежде чем вступить в реакцию с H_2 при комнатной температуре, претерпевают $3,5 \cdot 10^5$ столкновений. Это число хорошо сходится с результатами Гартека и Копша⁷. Эти авторы, исследуя реакцию O с H_2 в струе, нашли, что вероятность такой реакции равна 10^{-6} .

Зная величину a , мы можем по формуле (10) вычислить скорость реакции в данном сосуде в зависимости от давления смеси. Результаты расчета представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 8. На рис. 8 кривые

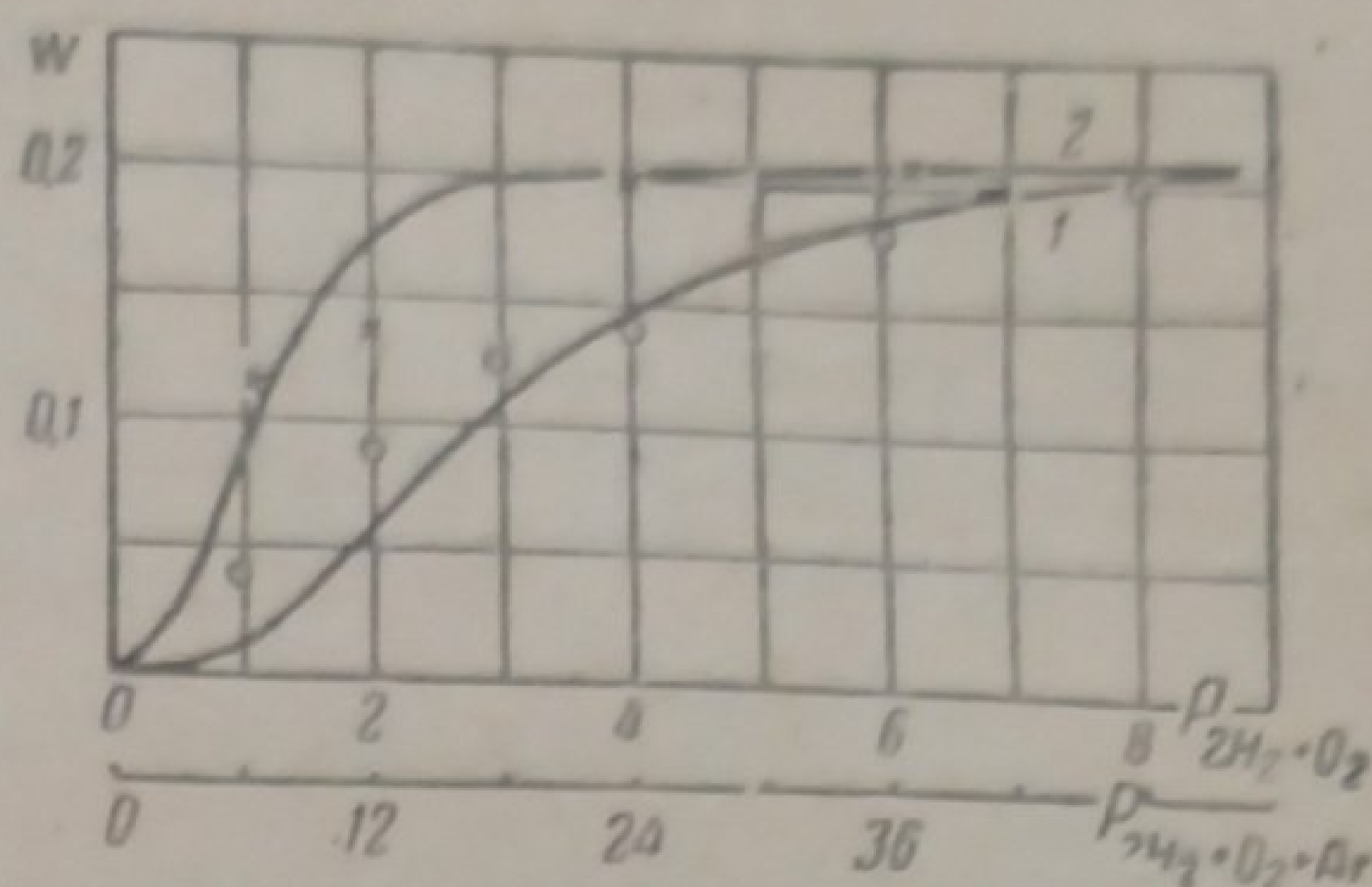


Рис. 8

Таблица 2

Скорость фотохимической реакции, вычисленная по формуле (10) для $d_2 = 2,29$; $l = 17$ см; $K = 0,014$

$P_{2H_2 + O_2}$	P_{O_2}	W	$P_{2H_2 + O_2}$	P_{O_2}	W
1	0,33	0,01	5	1,66	0,17
2	0,66	0,06	6	2,0	0,19
3	1,0	0,11	7	2,33	0,20
4	1,33	0,15	8	2,66	0,22

1 и 2 вычислены по формуле (10)¹⁾. Кривая 1 представляет скорость реакции в зависимости от давления $2H_2 + O_2$. Кривая 2 — скорость реакции при тех же парциальных давлениях $2H_2 + O_2$, но для шестикратно разбавленной аргоном смеси. Опытные значения нанесены точками на кривые. Как видно из расположения точек на кривых, выведенная нами теоретическая формула удовлетворительно описывает результаты

Таблица 3

Скорость фотохимической реакции, вычисленная по формуле (10) для $d_2 = 2,29$ см; $l = 17$ см; $K = 0,014$

$P_{2H_2 + O_2 + Ar}$	P_{O_2}	W
6	0,33	0,1
9,4	0,53	0,15
14	0,78	0,18
16	0,95	0,2

1) При вычислении скорости реакции принимается, что абсолютное значение интенсивности освещения $J = 0,44$. Значения функций $I_0(x)$, $I_1(x)$, $K_0(x)$ и $K_1(x)$ взяты из книги Р. О. Кузьмина — Бесселевы функции, ОНТИ, 1935.

экспериментов. Некоторое расхождение в скоростях в узком сосуде, при малых давлениях смеси, повидимому, можно объяснить тем, что активные центры, продиффундировавшие к стенке сосуда, не все гибнут на ней, как это имелось в виду при выводе теоретической формулы, а часть из них отражается и реагирует в объеме, повышая таким образом наблюдаемую скорость реакции по сравнению с вычисленной.

Определение продуктов реакции

Продукты фотохимической реакции $\text{H}_2 - \text{O}_2$ в шумановской области при атмосферном давлении и различных процентных содержаниях реагирующих газов в струе с различной скоростью, были исследованы Кистяковским⁸. Он обнаружил, что продуктами реакции являются перекись водорода и озон, причем в зависимости от того, какой из реагирующих газов преобладал в системе, получается преимущественный выход того или другого продукта. Эту же реакцию в той же спектральной области, но при очень малых начальных давлениях реагирующей смеси изучали Неуймин и др.⁹. Эти авторы пришли к выводу, что продуктами реакции являются вода и перекись водорода. Озона они не получили.

Мы поставили себе задачу — изучить продукты реакции и количественно определить каждую компоненту для облегчения выбора того или иного наиболее вероятного механизма реакции, при давлениях соответствующей постоянной скорости реакции, полученной нами в вышеописанных опытах. С этой целью наша установка была переделана таким образом, чтобы можно было измерить падение давления из-за реакции и получить струю смеси, проходящей с различной скоростью через сосуд, подвергнутый облучению светом водородной трубки.

Вначале по мембранному манометру измерялось падение давления в единицу времени, а затем смесь при постоянном давлении пропусклась через реакционный сосуд с различными скоростями. Отходящие газы пропускались через ловушку, находящуюся в замороженном спирте (-70°C), а затем пробулькивались через две ловушки с нейтральным раствором иодистого калия. По пропускании всей смеси ловушки с раствором иодистого калия отрезались от установки, а затем раствор подкислялся серной кислотой и титровался $0,01\text{ N}$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, взятого из микробюретки. Таким образом определялось количество озона, образовавшегося в реакции. Затем те же ловушки после тщательной промывки наполнялись подкисленным раствором KJ и снова напайвались к установке. После откачки воздуха из установки стакан с замороженным спиртом убирался, и все конденсирующиеся продукты пропускались через раствор KJ .

Ряд опытов, проведенных при различных скоростях струи, начиная от 500 до $1200\text{ см}^3/\text{мин}$, показали, что перекись водорода как продукт фотохимического окисления водорода отсутствует, в то время как количество озона и воды сильно менялось в зависимости от состава смеси.

Количество образовавшейся воды определялось и по разности между количеством образовавшихся продуктов реакции и озона и по непосредственному измерению давления паров воды после откачки озона и всей реагирующей смеси из реакционного сосуда.

Объем реакционного сосуда, включая сюда соединения и объем мембраны, равнялся 59 см^3 . Ниже представлены таблички (табл. 4 и 5) падения давления в реакционном сосуде из-за образования H_2O и O_3 за 1 мин. для двух различных смесей и данные по анализу озона.

а) Пропущено через реакционный сосуд 12 л смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при давлении 40 мм в течение $18\text{ мин. } 27\text{ сек.}$ На титрование образовавшегося иода ушло $0,22\text{ см}^3$ $0,01\text{ N}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

б) Пропущено около 2 л смеси $4\text{O}_2 + \text{H}_2$ в течение 33 мин. На титрование иода ушло $1,56\text{ см}^3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Исходя из этих данных, нетрудно рассчитать абсолютное количество воды и озона.

Так например, число молекул озона и воды, образовавшихся в 1 мин. в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ равно:

$$N = \frac{0,277 \cdot 59 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{22,400 \cdot 760} = 5,9 \cdot 10^{17}$$

Таблица 4
Смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$

Давление в мм Hg	Удвоенное падение давления в мм Hg за 1 мин.
17	0,277
17	0,277
24	0,277
Среднее 0,277	

Таблица 5
Смесь $4\text{O}_2 + \text{H}_2$

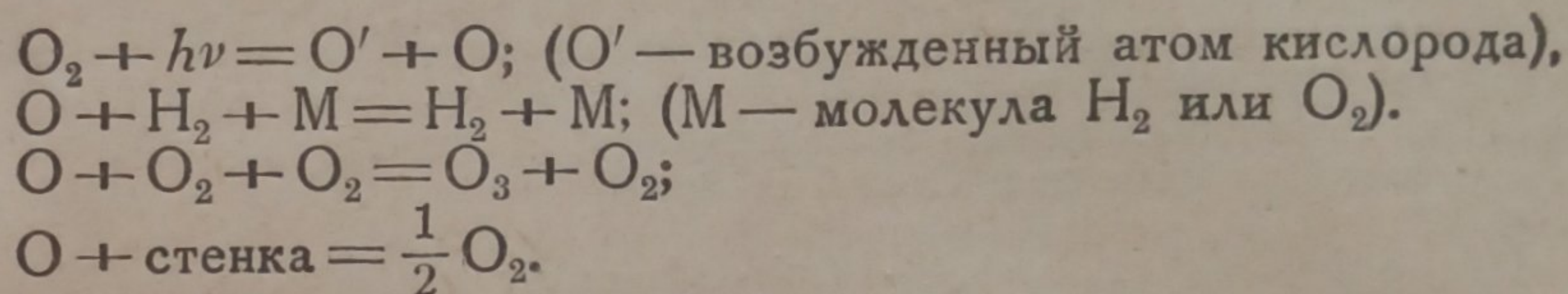
p мм Hg	Удвоенное падение давления в мм Hg за 1 мин.
15	0,18
24	0,17
Среднее 0,175	

Из этого числа N озона образуется в минуту:

$$n = \frac{0,22 \cdot 0,00024 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{48 \cdot 18,5} = 3,5 \cdot 10^{16}$$

Следовательно, от всего количества продуктов реакции озон составляет лишь 6%. Проведя аналогичные вычисления, получаем, что в смеси $4\text{O}_2 + \text{H}_2$ озона образуется около 40% и воды около 60%.

Такое соотношение между продуктами реакции можно было бы объяснить, если принять, что реакция идет по следующей схеме:



Считая, что столкновения атома O с H_2 и O_2 равновероятны мы можем получить относительный выход воды или озона для различного процентного состава реагирующей смеси.

Так, например, для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ выход воды по отношению к озону равен:

$$\frac{z_1 + z_2}{z_3} = \frac{\nu_1^2 \delta_1^2}{\nu_2^2 \delta_2^2} \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}}} + \frac{\nu_1 \cdot \nu_2}{\nu_1 \cdot \delta_2^2} \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2} (M_{\text{O}_2} + M_{\text{H}_2})}{M_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{O}_2}}} \approx 20.$$

Здесь z_1 , z_2 и z_3 — числа столкновений между молекулами H_2 , H_2 с O_2 и между молекулами O_2 соответственно в 1 сек. и в единице объема; ν_1 и ν_2 — числа молекул H_2 и O_2 в единице объема; δ_1 и δ_2 — диаметры молекулы H_2 и O_2 ; M_{H_2} и M_{O_2} — массы молекул H_2 и O_2 .

Проведя аналогичные вычисления для смеси $4\text{O}_2 + \text{H}_2$, получим, что выход воды по отношению к озону равен 1,1.

Таким образом, в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ должно образоваться 95% воды и 5% озона, в смеси же $4\text{O}_2 + \text{H}_2$ — 53% воды и 47% O_3 . Нами же на опыте получено для первого случая 94% H_2O и 6% O_3 . Для второго случая — 60% H_2O и 40% O_3 .

Как видно, эти результаты довольно близки к расчетным.

Квантовый выход воды для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$

Для определения квантового выхода необходимо, с одной стороны — знать количество образовавшихся продуктов реакции в единицу времени, с другой стороны — длину волны монохроматического излучения и соответственно абсолютное количество энергии, поглощенное системой за тот же промежуток времени. Измерение поглощенной энергии можно производить многочисленными способами: спектрографически, болометрически, термоэлектрически и т. п. Мы остановились на термоэлектриче-

ском методе определения энергии, аналогичном методике Воан и Нойеса¹⁰, которые пользовались термостолбиком для определения квантового выхода озона в той же спектральной области, что и мы.

Электроприборная мастерская нашего Института сконструировала термостолбик, состоящий из 16 термозлементов. Общее сопротивление термостолбика было подогнано к сопротивлению весьма чувствительного зеркального гальванометра с внутренним сопротивлением в 35 Ω .

Чтобы повысить чувствительность термостолбика, мы его поместили, следуя П. Лебеду¹¹, в баллончик, находящийся во время работы под откачкой вакуумных насосов. Перед работой термостолбик был проградуирован по свече Гефнера помещенной от него на расстоянии в 1 м. При общей полезной площади термостолбика в 6,5 мм², 1-см отклонению на шкале гальванометра, находящегося в цепи термостолбика, соответствует энергия, равная $4,7 \cdot 10^{-7}$ кал в секунду. Если учесть, что поперечное сечение светового пучка, проходящего через реакционный сосуд равнялось 270 мм, то получим, что 1 см перемещения на шкале гальванометра соответствует энергия, равная:

$$4,7 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{270}{6,5} \text{ кал/сек} = 1,95 \cdot 10^{-5} \text{ кал/сек.}$$

Для измерения квантового выхода реакции, установка, приведенная на рис. 1, была переделана так, что пространство 2 служило реакционным сосудом, и в пространстве 1 был помещен термостолбик. Измерение энергии, поглощенной в реакционном сосуде, производилось следующим образом: при откачанном реакционном сосуде и постоянной интенсивности освещения отмечалось отклонение гальванометра: l_1 см. Затем в реакционный сосуд напускалась смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при таком парциальном давлении кислорода, которое соответствовало полному поглощению шумановской части спектра. В этом случае также отмечалось отклонение гальванометра: l_2 см. Разность $\Delta l = l_1 - l_2$ см, помноженная на величину энергии, соответствующей 1 см отклонения, дает нам значение общей поглощенной энергии. Следовательно:

$$E = 1,95 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta l \text{ кал/сек.}$$

Работа термостолбика вначале была проверена на известной реакции фотохимического разложения бромистого водорода. Квантовый выход γ для реакции в ультрафиолетовой области равен 2. Нами же получено для $p_{\text{HBr}} = 125$ мм Hg и $p_{\text{HBr}} = 54$ мм Hg значение $\gamma = 1,9$. Эта величина в пределах ошибок опыта хорошо согласуется с известным значением $\gamma = 2$.

Считая, что термостолбик пригоден для работы в ультрафиолетовой части спектра, мы приступили к измерению квантового выхода, для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, в флюоритовой области. В табл. 6 приведены результаты одной серии опытов.

Как известно, квантовый выход реакции определяется из уравнения

$$\gamma = \frac{n}{\frac{E}{h\nu}}$$

где n — число образовавшихся молекул продукта реакции в 1 сек. E — энергия, поглощенная в реакционном сосуде за тот же промежуток времени; $h\nu$ — энергия поглощенного кванта света.

Таблица 6

$$V = 55 \text{ см}^3$$

Давление реагирующей смеси в мм Hg	Падение давления в реакционном сосуде в мм Hg	Время освещения в мин.	$\Delta l = l_1 - l_2$ (отклонение гальванометра) в см
22	0,06	3	7,3
46	0,054	3	7,2
15	0,063	3	7,0
21	0,065	3	7,0
Среднее 0,06			7,1

Из данных табл. 6 легко вычислить значения n и E :

$$n = \frac{0,76 \cdot 2 \cdot 55 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{760 \cdot 22\,400 \cdot 3 \cdot 60} = 1,29 \cdot 10^{15}$$

$$E = 1,95 \cdot 10^{-5} \cdot 7,1 = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ кал/сек} = 5,75 \cdot 10^3 \text{ эрг/сек.}$$

Для вычисления значения $h\nu$ нужно точно знать длину волны поглощенного света. В наших опытах кислород поглощает свет длиной волны от 1750 до 1300 Å. Следовательно, по нашей методике, без установления специальных светофильтров для получения монохроматического света принципиально невозможно точно определить значение квантового выхода. Мы поставили себе целью определить его нижний предел. Для этого достаточно взять $\lambda = 1750$ Å. Тогда:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1750} = 1,13 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}$$

и для γ получим значение:

$$\gamma = \frac{n}{\frac{E}{h\nu}} = \frac{1,29 \cdot 10^{15} \cdot 1,13 \cdot 10^{-11}}{5,75 \cdot 10^3} \approx 2,5.$$

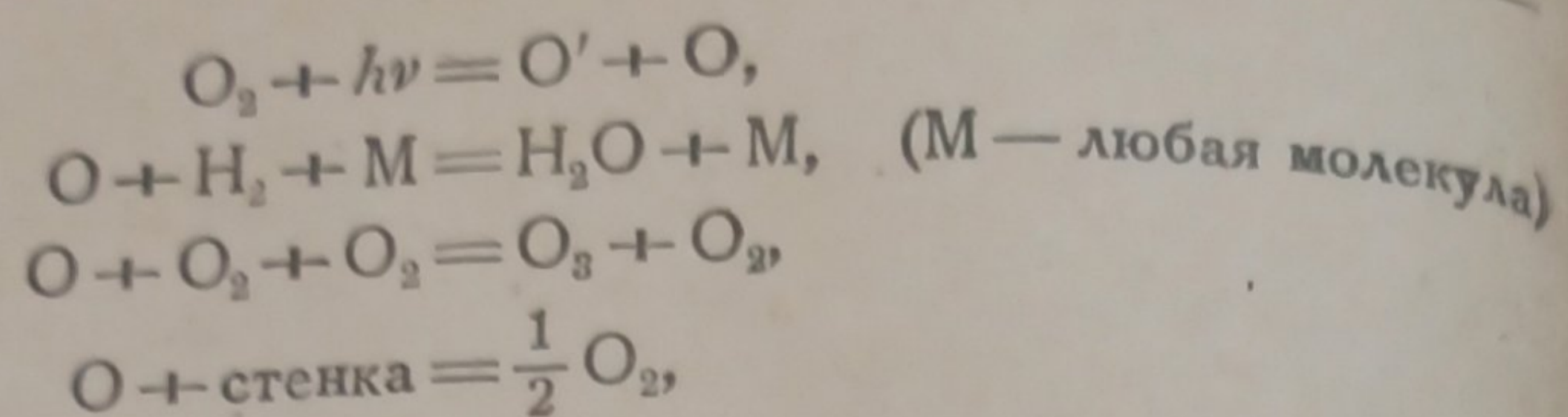
Если учесть, что около 9 — 10% всей энергии не попадает на поверхность термостолбика из-за поглощения и отражения части лучистой энергии от флюоритового окошка, стоящего непосредственно перед термостолбиком, и что при градуировке термостолбика также не были учтены поглощение и отражение от флюорита, то для квантового выхода получим значение 2.

Такое значение квантового выхода может быть объяснено двояко. Либо при комнатной температуре возбужденный атом кислорода, вступая в реакцию с водородом, дает одну молекулу воды (или озона) и еще какой-то новый активный центр, который в свою очередь вступает в реакцию с водородом или кислородом, давая другую молекулу воды (или озона); либо нужно принять, что оба атома кислорода, полученные фотодиссоциацией молекулы кислорода, одинаково реакционно-способны, несмотря на то, что один из них находится в возбужденном состоянии, а другой в нормальном. В этом случае на квант поглощенной энергии получим две молекулы продукта реакции. Последнее предположение является более правдоподобным, так как трудно ожидать при комнатной температуре каких бы то ни было цепей, хотя бы и очень коротких.

Пользуюсь случаем принести благодарность акад. Н. Н. Семенову за постоянный интерес к работе и Ф. И. Дубовицкому за любезное предоставление в мое распоряжение всей его действующей установки и за советы при постановке этой работы.

Результаты

1. Показано, что скорость фотохимического окисления водорода при комнатной температуре пропорциональна интенсивности освещения.
2. Показано, что скорость реакции во всех случаях достигает некоторого постоянного значения, зависящего от давления реагирующей смеси, парциального давления кислорода и диаметра реакционного сосуда.
3. Выведена формула, хорошо описывающая вышеприведенные факты.
4. Исходя из формулы, вычислена вероятность реакции атома кислорода с водородом. Она равна 10^{-6} . Это значение вероятности хорошо согласуется с данными Гартека и Копша, изучавших реакцию атомов кислорода с водородом в струе.
5. Показано, что при давлениях реагирующей смеси, равных 20 — 40 мм Hg, продуктами реакции являются вода и озон. На основании следующей схемы.



вычислено количество образующейся воды и озона при различных содержаниях кислорода. Полученные из расчета значения полностью совпадают с значениями, определенными из опыта при том же содержании кислорода в смеси.

6. Измерен квантовый выход реакции в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. На квант поглощенной энергии образуются две молекулы воды и озона. Делается предположение, что для реакции активными центрами являются в одинаковой мере как возбужденный, так и нормальный атомы кислорода.

Ленинград
Институт химической физики
Лаборатория кинетики газовых
реакций

Поступило в редакцию
25 мая 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Herzberg, Z. physik. Chem., 4, 223, 1929.
2. Ф. И. Дубовицкий, Acta Physicochimica URSS, 2, 761, 1935.
3. Z. Bay a. Steiner, Z. Physik., 59, 48, 1930.
4. Бурсиан и Сорокин, Z. physik. Chem., В 12, 247, 1931.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
6. Р. О. Кузьмин, Бесселевы функции, ОНТИ, 1935.
7. P. Harteck u. U. Kopsch, Z. physik. Chem., 12, 327, 1931.
8. G. V. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., 52, 1868, 1930.
9. Г. Неумин и Б. Попов, ЖЭТФ, 5, 87, 1935.
10. W. E. Waughan a. W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 52, 559, 1930.
11. П. П. Лебедев, Ann. d. Phys., 9, 209, 1902.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И КИНЕТИКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ МОЧЕВИНЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. И. Красильщиков и И. Д. Нефедова

Реакция образования мочевины из цианата аммония неоднократно исследовалась. Признано, что эта реакция бимолекулярна, в отличие от мономолекулярной обратной реакции изомеризации мочевины. Однако единой точки зрения на природу бимолекулярной реакции конверсии цианата не имеется. Дж. Уокер с сотрудниками^{1, 2} полагал, что взаимодействие происходит между ионами NH_4^+ и CNO' . В последнее время ту же точку зрения развивали Росс³, а также Варнер, Ститт и др.^{4, 5, 6, 7}.

Однако целый ряд авторов отстаивал неионный механизм этой реакции. К их числу относятся, например, Чаттавей⁸, Гольдшмидт⁹, Вернер¹⁰, Е. Е. Уокер¹¹ и др.

Равновесие между мочевиной и цианатом исследовал Дж. Уокер^{1, 12}; согласно его данным в 0,1 N растворе при 100° находятся в равновесии около 95% мочевины и 5% цианата.

Мы поставили своей целью исследовать более подробно вопрос о равновесии между мочевиной и цианатом и кинетику изомеризации мочевины в водных растворах.

Для точного определения цианата аммония в присутствии мочевины и углеаммониевых солей нами был разработан потенциометрический метод титрования, так как обычное титрование цианата азотнокислым серебром в присутствии индикаторов не давало достаточно точных результатов.

Тилици¹³ указывает на применение потенциометрического способа титрования цианатов, однако подробного описания методики в этой работе не дается.

Устройство примененного нами при работе потенциометра видно на прилагаемой схеме (рис. 1).

Установка состояла из двух ламп типа УБ-152 с напряжением накала 2 V и анодным напряжением 80 V. Однако при работе мы пользовались меньшими напряжениями анодного тока порядка 40 V для уменьшения сеточных токов. Балансировка ламп производилась регулированием реостата сопротивлением 1750 ом. Реостат этот включался в анодную цепь таким образом, что концы его присоединялись к анодам ламп, а положительный полюс анодной батареи приключался к движку.

Потенциометром служил реохорд с подвижным контактом и питанием от аккумулятора в 2 V. Для повышения точности измерений мы обычно включали последовательно с реохордом дополнительное сопротивление порядка 15—20 ом (на схеме не указано). Нуль-инструментом служил гальванометр чувствительностью $0,2 \times 10^{-6}$ A и сопротивлением 737 ом. Чувствительность гальванометра регулировалась специальным шунтом с набором сопротивлений (на схеме также не указан).

Испытуемый элемент составлялся нами из нормального каломелевого электрода и серебряного электрода, погруженного в исследуемый раствор. Титрование производилось 0,1 N раствором азотнокислого серебра при температуре 0° . Низкая температура применялась нами для уменьшения растворимости цианата се-

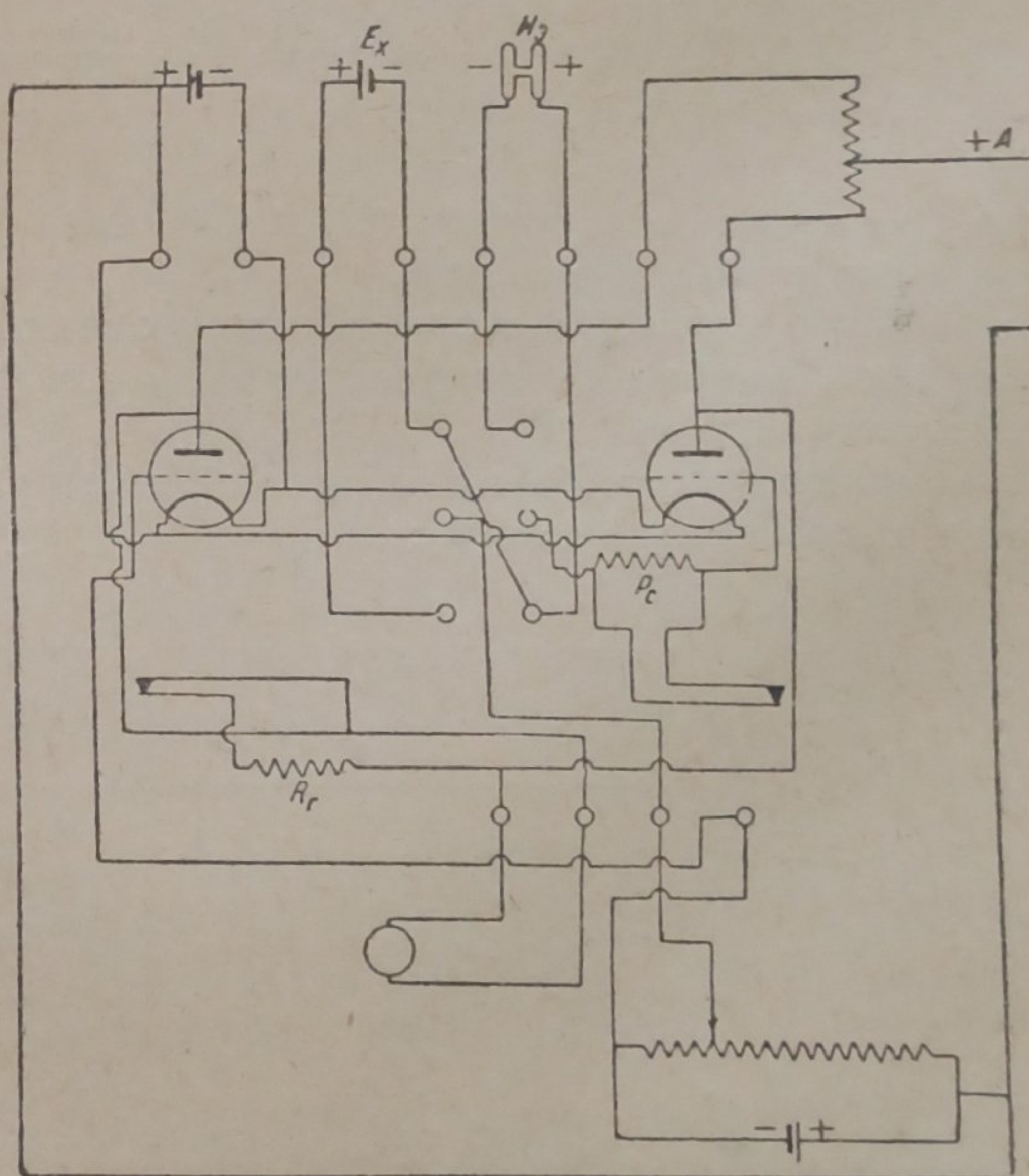


Рис. 1

ребра. С этой же целью к раствору прибавлялось равное по объему количество этилового спирта. При этих условиях скачок потенциала при конце титрования получался весьма резким.

Для титрования применялась микробюретка с делениями 0,01 см³.

Бюретка была без крана; наверху ее находился регулятор истечения жидкости, сконструированный по схеме Уайта¹⁴.

Жидкость из бюретки прибавлялась по каплям, причем после каждой капли производилась компенсация установки.

Конец титрования узнавался просто по максимальному отклонению стрелки гальванометра.

В предварительных опытах нами было установлено, что присутствие мочевины не влияет на точность определения цианата.

В тех случаях, когда в растворе кроме мочевины и цианата содержались также углесаммониевые соли, перед началом титрования прибавлялся избыток азотнокислого бария. Осадок карбоната бария даже не приходилось отфильтровывать — он не влиял на результаты титрования.

Описанная методика работы позволяла получать точные и хорошо воспроизводимые результаты.

В начале работы мы провели несколько опытов по определению констант скорости реакции конверсии цианата при различных разбавлениях.

В литературе имеются указания на значительное влияние разбавления на скорость этой реакции. Так, например, по данным Варнер и Ститт⁴ константа скорости при 70° изменяется от 0,505 для 0,01-мол. раствора и до 0,262 для 0,5-мол. раствора.

Для опытов мы приготовляли растворы цианата по способу, описанному Уокером и Гамбли¹, т. е. путем обменного разложения цианата серебра с хлористым аммонием. Опыты велись при температуре 61,4° С. Свеже приготовленный раствор цианата аммония помещался в термостат обычной конструкции, с регулировкой температуры до $\pm 0,1^\circ$. Пробы отбирались пипеткой емкостью 3 см³ и немедленно вносились в стаканчик, стоящий во льду. Константы скорости вычислялись нами по обычному бимолекулярному закону:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C},$$

где t — время в минутах; C_0 и C — начальная и текущая концентрации раствора в молях на литр.

Помимо констант скорости нами определялось также время t , необходимое для уменьшения концентрации раствора на 10% своей первоначальной величины.

При этом нами были получены следующие результаты (m — начальная молярность раствора):

m	k_2	t	$k_2 t$
0,025	0,194	40	7,76
0,066	0,177	14	2,47
0,1	0,14	12	1,68
0,2	0,09	11	0,99

Как видно из приведенных данных, величина k_2 действительно заметно возрастает с уменьшением начальной концентрации раствора.

Величина $k_2 t$ почти в точности обратно пропорциональна начальной концентрации, что с несомненностью указывает на бимолекулярный характер реакции.

Наибольшую дискуссию в литературе, как мы уже указывали, вызывал вопрос о том, протекает ли эта реакция между ионами NH_4^+ и CNO' или каким-либо другим способом.

Мы поставили своей целью изучить равновесие между мочевиной и цианатом аммония в водных растворах различной концентрации, полагая, что в случае ионного характера этого равновесия, оно должно смещаться в сторону цианата по мере разбавления раствора.

Мы провели серию опытов, пользуясь растворами мочевины различной концентрации и нагревая их при 120° до установления окончательного равновесия. Опыты велись с синтетической мочевиной, дважды перекристаллизованной для очистки.

Нагревание производилось в бомбочках из нержавеющей стали емкостью 35 см^3 с наворотными крышками и алюминиевыми прокладками. Для нагрева бомбочка с раствором погружалась в масляный термостат.

По окончании нагрева бомбочка быстро охлаждалась. Для титрования отбирались пробы раствора по 10 см^3 .

Равновесие при 120° устанавливалось в течение 30—40 мин., что всегда проверялось повторными определениями.

Обычно к моменту установления равновесия в растворе уже успело образоваться некоторое количество углеаммониевых солей. Однако это не мешало потенциметрическому титрованию, в виду принятия предосторожностей, описанных выше.

Результаты опытов при 120° приведены в табл. 1.

Таблица 1

C — концентрация мочевины в мол/л; m — молярность раствора (молей на $1000 \text{ г H}_2\text{O}$); α — степень конверсии в молях цианата на моль исходной мочевины; K — константа равновесия, вычисленная по закону разведения Оствальда: $K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1-\alpha)}$

C	m	α	K
1,0	1,04	0,0219	0,00049
2,0	2,25	0,0160	0,00052
3,0	3,60	0,0126	0,00047
4,0	5,00	0,0109	0,00048
5,0	6,60	0,0094	0,00045
6,0	8,20	0,0087	0,00046
7,0	10,10	0,0080	0,00045
8,0	12,20	0,0075	0,00045

$K_{\text{ср}} = 4,7 \cdot 10^{-4}$

Как видно из таблицы, все величины K хорошо совпадают между собой. Это обстоятельство указывает на приложимость закона разведения Оствальда к рассматриваемому случаю, который, таким образом, представляет собою ионное равновесие между мочевиной, с одной стороны, и NH_4^+ и CNO' , с другой.

Любопытно отметить, что в данном случае закон разведения Оствальда применим к медленно протекающему процессу ионизации.

То обстоятельство, что мочевина находится в равновесии именно с ионами NH_4^+ и CNO' , делает также весьма вероятным предположение, что реакция перехода цианата в мочевины протекает путем взаимодействия между этими ионами.

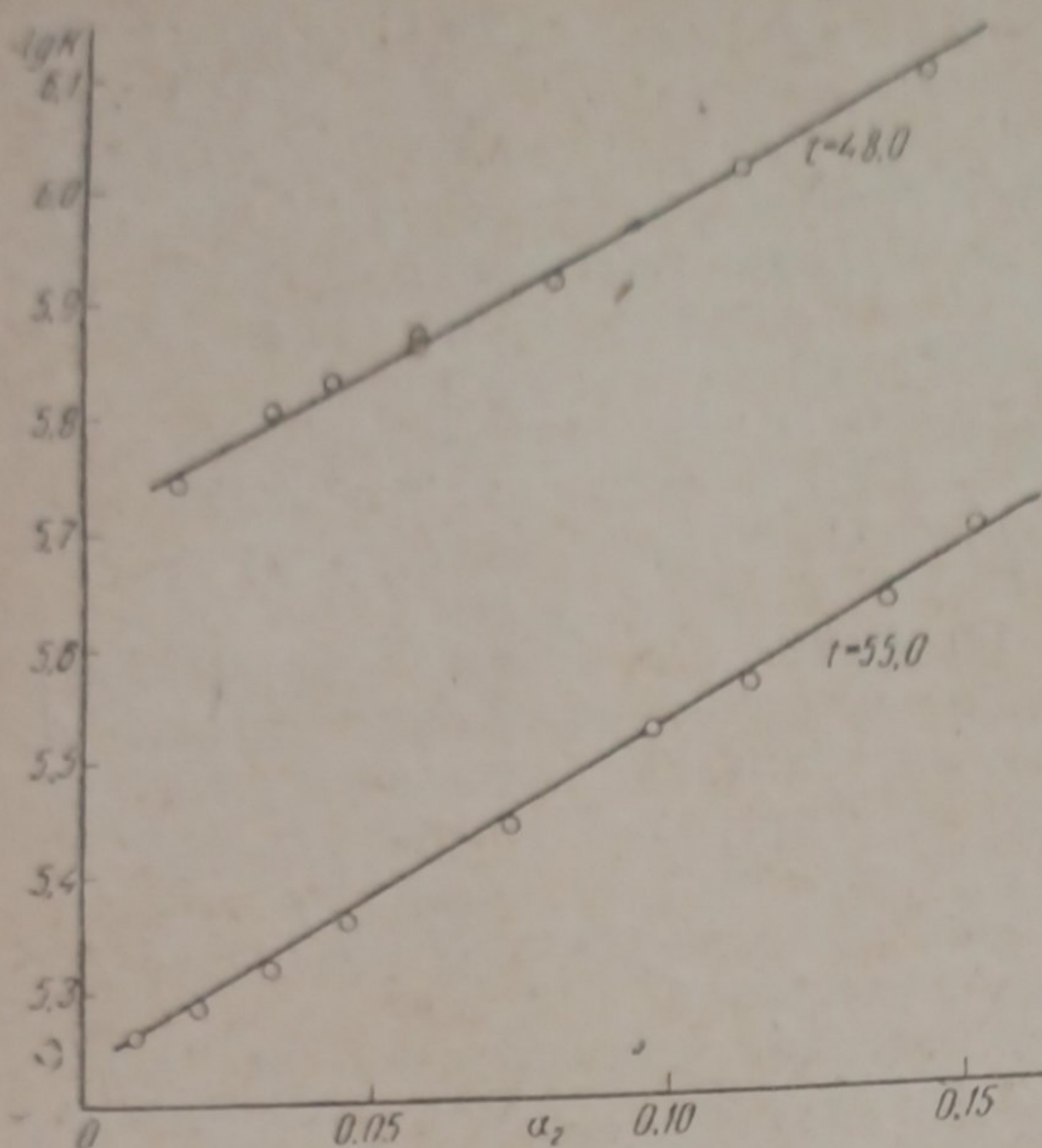


Рис. 2

по формуле Дебая и Гюккеля для сильных электролитов для 25° , причем мы здесь также пренебрегли температурной зависимостью:

$$\lg fa = - \frac{0,505 \sqrt{C}}{1 + 0,328 \cdot 10^8 A \sqrt{C}},$$

где A — радиус ионов, который мы условно принимаем равным $5 \cdot 10^{-8}$ см.

Различием между C и m для разбавленных растворов мы также пренебрегли.

Свободная энергия вычислялась нами по формуле:

$$\Delta F_{393}^\circ = -4,575 T \lg \frac{a_i^2}{a},$$

где a_i — активность ионов цианата; a — активность мочевины.

Произведя все необходимые вычисления, находим следующие значения величины $K^* = \frac{a_i^2}{a}$

m	2,0	3,0
K^*	0,00047	0,00051

Средн. 0,00049,

откуда $\Delta F_{393}^\circ = 5940$ кал.

Далее мы провели опыты по измерению скорости изомеризации мочевины в концентрированных растворах.

Измерения проводились по наблюдению электропроводности раствора. Методика была уже нами подробно описана ранее¹⁷, однако на этот раз мы воспользовались сосудиком с неплатинированными электродами.

Полученные нами данные позволяют вычислить свободную энергию изомеризации мочевины при 120° .

При этом мы предполагаем, что активности мочевины и цианата не претерпевают заметных изменений в результате их совместного присутствия в растворе.

Мы воспользовались измерениями активности Красильщикова и Трайниной¹⁵ из криоскопических данных. Согласно этой же работе активность мочевины в растворе практически вовсе не зависит от температуры при изменениях температуры порядка 100° .

Для сравнения приводим также данные Чадвелл и Полити¹⁶, полученные тем же методом:

Коэффициенты активности цианата аммония мы вычисляли

мы вычисляли

m	$\frac{a_2}{m}$ ¹⁵	$\frac{a_2}{m}$ ¹⁶
1,0	0,937	0,933
1,5	0,908	0,901
2,0	0,879	0,869
2,5	0,851	—
3,0	0,823	0,812

Измерения производились при температурах 48,0 и 55,0°, данные приведены в табл. 2 и 3. Здесь m — молярность и N_2 — молярная доля мочевины в растворе; a_2 — активность мочевины¹⁾, причем величины a_2/N_2 были нами заимствованы из уже упомянутой работы¹⁵; k_1 — константа скорости реакции, вычисленная по мономолекулярному закону.

Таблица 2
 $T = 48,0^\circ$

m	N_2	$\frac{a_2}{N_2}$	a_2	$k_1 \cdot 10^{-6}$
0,89	0,0158	0,958	0,0151	1,79
2,09	0,0363	0,901	0,0327	1,58
2,86	0,0490	0,873	0,0428	1,50
4,03	0,0677	0,850	0,0575	1,36
6,08	0,0987	0,819	0,0809	1,22
9,41	0,1450	0,779	0,1129	0,99
13,18	0,1920	0,748	0,1436	0,83

Таблица 3
 $T = 55,0^\circ$

m	N_2	$\frac{a_2}{N_2}$	a_2	$k_1 \cdot 10^{-6}$
0,49	0,0087	0,976	0,0085	5,44
1,14	0,0201	0,947	0,0190	5,10
2,00	0,0348	0,905	0,0315	4,72
3,02	0,0515	0,870	0,0448	4,32
5,33	0,0875	0,830	0,0726	3,57
7,72	0,1220	0,798	0,0974	3,01
9,45	0,1454	0,778	0,1132	2,73
12,31	0,1814	0,754	0,1368	2,37
14,14	0,2063	0,740	0,1526	2,07

Как видим из приведенных данных, константа скорости реакции сильно уменьшается по мере увеличения концентрации раствора.

Графически же результаты изображены на рис. 2.

Здесь на оси абсцисс отложена активность мочевины в растворе и на оси ординат — отрицательный логарифм константы скорости.

Как видим, между обеими этими величинами имеется линейная зависимость.

Отметим также, что если на оси абсцисс вместо активности отложить молярную долю мочевины, то прямые приобретают несколько изогнутый характер.

Любопытно припомнить работу Эйринга и Даниэльса¹⁸, в которой авторы изучали скорость разложения N_2O_5 в концентрированных растворах. Согласно их данным мономолекулярная константа скорости этой реакции возрастает по мере увеличения концентрации раствора, т. е. зависимость как раз обратна той, которую мы наблюдали в нашем случае. Что касается найденной нами эмпирически линейной зависимости между $-\lg k$ и активностью, то представляет интерес проследить, имеет ли место такая же закономерность и в других аналогичных случаях.

Монтаж нашей потенциометрической установки выполнен инж. А. И. Голубевым.

1) В качестве стандартного состояния здесь взято $a_2 = N_2$ при $N_2 = 0$.

Выводы

1. Разработан способ точного потенциометрического определения цианата аммония в присутствии мочевины и углеаммонийных солей.
2. Подтвержден бимолекулярный характер реакции образования мочевины из цианата аммония.
3. Установлена приложимость закона разведения Оствальда к равновесию между мочевиной и ионами цианата аммония в водных растворах.
4. Вычислена свободная энергия изомеризации мочевины при 120°.
5. Изучена кинетика изомеризации мочевины в концентрированных водных растворах. Мономолекулярная константа скорости этой реакции заметно убывает с увеличением начальной концентрации раствора.
6. Установлена эмпирически линейная зависимость между отрицательным логарифмом константы скорости этой реакции и активностью мочевины в растворе.

Москва
Государственный институт
азота

Поступило в редакцию
19 июня 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Walker a. Hambly, J. Chem. Soc. (London), **67**, 746, 1895.
2. J. Walker a. Kay, J. Chem. Soc. (London), **71**, 489, 1897.
3. Mc Beath Ross, J. Chem. Soc. (London), **105**, 690, 1914.
4. Warner a. Stitt, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4807, 1933.
5. Warner a. Warrick, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1491, 1935.
6. Svirbely a. Warner, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1883, 1935.
7. Svirbely a. Schramm, J. Am. Chem. Soc., **60**, 330, 1938.
8. Chattaway, J. Chem. Soc., **101**, 170, 1912.
9. Goldschmidt, Z. El. Chem. (London), **11**, 5, 1905.
10. Werner, J. Chem. Soc. (London), **103**, 1010, 1913; Chemistry of Urea, London, 1923.
11. E. E. Walker, Proc. Roy. Soc., **A 87**, 540, 1912.
12. J. Walker, Z. physik. Chem., **42**, 207, 1902.
13. Ruluca Ripan-Tilici, Z. anal. Chem., **98**, 23, 1934.
14. E. P. White, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **10**, 668, 1938.
15. Красильщиков и Трайнина, Журнал физич. химии, **13**, 281, 1939.
16. Chadwell a. Politi, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1291, 1938.
17. Красильщиков, Журнал физич. химии, **13**, 767, 1939.
18. Eyring a. Daniels, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1472, 1930.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА РТУТНОМ КАТОДЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

I. СОЛЯНАЯ И БРОМИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТЫ

Э. А. Иофа

Вопрос о зависимости перенапряжения от концентрации в растворах кислот неоднократно рассматривался в литературе. Однако опытный материал относился к концентрациям кислот, не превышающим $2N$.

Мы не будем здесь излагать материал, относящийся к разбавленным растворам кислот, так как он подробно разобран в двух работах Левиной и Заринского².

Напомним только, что в этих работах подтверждена справедливость выведенной А. Н. Фрумкинским зависимости³

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

где φ — потенциал катода, ψ_1 — значение потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла, i — плотность тока, $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе¹).

В присутствии избытка нейтральной соли увеличение концентрации ионов водорода в растворе оказывает лишь незначительное влияние на величину ψ_1 -потенциала, и тогда для перенапряжения при $i = \text{const}$ имеем

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2RT}{F} \ln [H^+] + \text{const} \\ \eta &= -\frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const}, \end{aligned} \quad (2)$$

где η означает перенапряжение.

В отсутствии же нейтральной соли в разбавленных растворах кислот имеет место соотношение:

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]. \quad (3)$$

Подставляя его в уравнение (1), находим, что

$$\eta = \text{const}.$$

Постоянство перенапряжения при изменении концентрации оказывается здесь результатом изменения структуры двойного слоя и справедливо только при соблюдении определенных условий, при которых сохраняет свое значение уравнение (3).

В этом заключается существенное отличие теории замедленного разряда ионов от рекомбинационной теории, по которой, по крайней мере в первом приближении, перенапряжение во всех условиях не зависит от состава раствора⁴.

¹) В разбавленных растворах величина ψ_1 может быть, согласно теории Штерна, отождествлена с электрокинетическим (дзета) потенциалом.

Вывод о независимости перенапряжения от концентрации ионов водорода в растворе по теории замедленного разряда применим только к разбавленным растворам; в более крепких растворах кислот при отсутствии специфической адсорбции величиной ψ_1 в уравнении (1) можно пренебречь, и в этих условиях перенапряжение при увеличении концентрации в 10 раз должно снижаться на 0,058 V, как в присутствии избытка нейтральной соли. Однако при более детальном рассмотрении этого вопроса легко заметить, что в концентрированных растворах кислот появляются новые факторы, не нашедшие отражения в последних выражениях. Одним из этих факторов, как это вытекает из работы по исследованию перенапряжения водорода в растворах поверхностно активных электролитов⁵, является изменение структуры двойного слоя и величины ψ_1 , вызванное специфической адсорбцией анионов, всегда, в большей или меньшей мере, происходящей в концентрированных растворах кислот.

Другим фактором является изменение с концентрацией гидратационного равновесия ионов водорода в растворе, которое находит свое отражение в возрастании коэффициента активности кислоты. Оба эти фактора несомненно должны влиять на скорость разряда ионов водорода, а следовательно, и на величину перенапряжения.

Аппаратура и метод измерения

В предыдущей работе⁵ подробно описан прибор с большим ртутным катодом и метод измерения на нем перенапряжения. Для данной работы прибор был переконструирован в том направлении, чтобы его можно было погружать в водяной термостат. Для этого все краны и шлифы были подняты выше линии погружения прибора в воду или выведены наружу термостата. Температура в термостате поддерживалась при $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

В не очень концентрированных растворах кислот в области плотности тока от 10^{-5} A/cm^2 и выше легко получить величину для перенапряжения с воспроизводимостью в отдельных опытах до $\pm 2-3 \text{ mV}$. Для этого необходима длительная электролитическая очистка раствора и 2-час. поляризация обновленной поверхности катода. При меньших плотностях тока, когда появляются эффекты, связанные с адсорбцией аниона, измерение значительно затрудняется. Воспроизжимость в этой области плотности тока ухудшается. Ничтожные количества загрязнений сильно снижают перенапряжение. В более концентрированных растворах область, где измерение становится более трудным, передвигается к большим значениям плотности тока (так например, у HCl в 1N эта область лежит при $\lg i = -6$, а у 3N — при $\lg i = -5$). Здесь наблюдаются явления, аналогичные тем, которые описаны в работе с подкисленными растворами галоидных солей⁵. На величину перенапряжения в этой области плотности тока оказывает влияние, с одной стороны, скорость передвижения по кривой $\eta - \lg i$, а с другой — направление этого продвижения. При прямом ходе поляризации перенапряжение получается меньше, чем при обратном. Эти кривые прямого и обратного хода, следовательно, образуют на кривых гистерезисную петлю.

В очень концентрированных растворах постоянство потенциала катода достигается значительно легче; примеси здесь, повидимому, меньше сказываются, чем в более слабых концентрациях. Однако в области малых плотностей тока (ниже $5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) в концентрированных растворах HCl ($\sim 12,5 \text{ N}$) и HBr (выше 3—5 N) измерение снова затрудняется. Ничтожные количества кислорода и пр. здесь снова сильно снижают перенапряжение. Однако после тщательной очистки системы, точки, выражающие перенапряжение, по диаграмме $\eta - \lg i$ располагаются даже несколько выше продолжения прямолинейного течения кривой, что приводит к уменьшению влияния плотности тока на пере-

напряжение (см. рис. 2). Причиной того, что в очень концентрированных растворах галоидоводородных кислот (в HBr значительно более заметно, чем в HCl) потенциал катода при малых плотностях тока стремится к постоянной величине, является, по видимому, установление обратного ртутного потенциала вследствие реакции кислоты со ртутью. На это указывают электрокапиллярные кривые в HBr ⁶, из которых видно, что из-за реакции со ртутью измерение при помощи капиллярного электрометра становится невозможным в области тех же значений потенциала, при которых происходит изменение наклона кривых $\eta - \lg i$.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов. Соляная кислота

Результаты измерения перенапряжения в растворах от 0,1 до 12,5 N концентрации в области плотности тока от $3 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-7} A/cm^2 нанесены на рис. 1 в виде кривых $\eta - \lg i$. Для 0,1 N HCl , как видно из кривой, все точки, согласуясь с уравнением Тафеля, хорошо располагаются на одной прямой. Наклон ее для коэффициента b перед логарифмом в последнем уравнении дает величину $= 0,119 - 0,120$ V , что находится в согласии с теорией Фольмера и опытными данными Бодена и Райдила⁷, а также других авторов⁸.

При детальном рассмотрении кривых $\eta - \lg i$ обращают на себя внимание следующие обстоятельства. В случае наиболее концентрированных растворов (10 и 12,5 N) зависимость между η и $\lg i$ имеет прямолинейный характер, хотя коэффициент наклона кривой $\eta - \lg i$ (0,106; 0,093 V) несколько меньше чем в разбавленных растворах.

На кривой 1 N HCl имеется область пониженных значений η для малых значений $\lg i$, которая затем при $\lg i \sim -5,9$ переходит в обычную прямую с коэффициентом наклона равным 0,119 V .

Для 3 N кислоты этот переход размыт почти по всей кривой, что приводит к наклону в средней части кривой равному 0,140 V . Для 5 N зависимость $\eta - \lg i$ хотя и выражается прямой, однако наличие некоторого добавочного снижения перенапряжения при малых плотностях тока так же, как и у 3 N еще заметно. Оно выражается в несколько повышенном коэффициенте наклона прямой ($b = 0,124$) по сравнению с более высокими, а также более низкими концентрациями.

Эти аномалии в форме кривых могут быть объяснены на основании представлений, вытекающих из опытов измерения перенапряжения

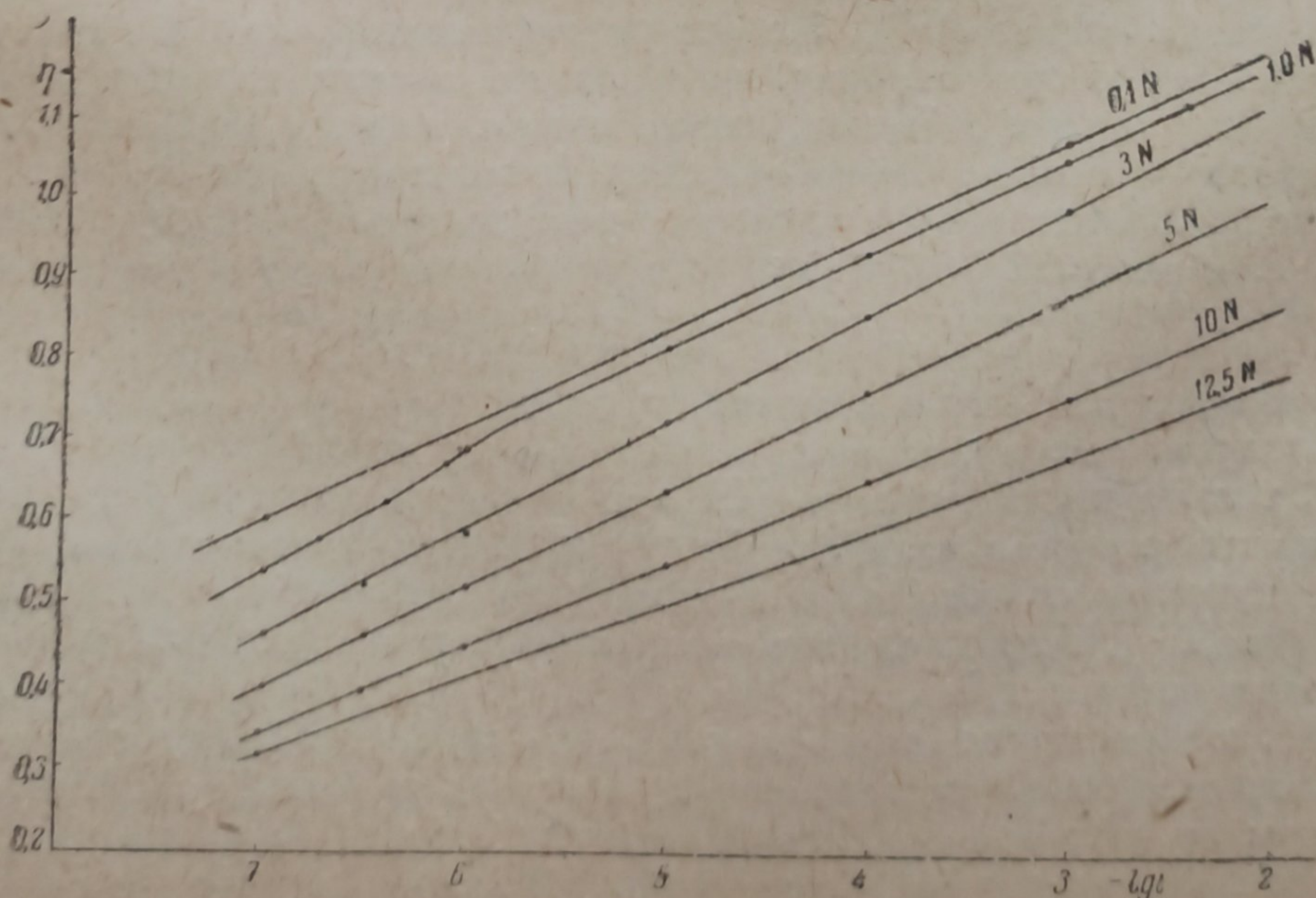


Рис. 1. Кривая перенапряжения на ртутном катоде в соляной кислоте

в растворах поверхностно активных электролитов⁵, согласно которым снижение перенапряжения при малых плотностях тока связано с адсорбцией аниона. Для того чтобы применить эти соображения к рассматриваемому случаю, нужно рассчитать поверхностную концентрацию хлора $[Cl]_s$ для исследованных растворов при разных потенциалах. Такой расчет можно сделать с помощью электрокапиллярных кривых и изложенного на страницах этого журнала термодинамического расчета⁷. Электрокапиллярные кривые и результаты этого расчета адсорбции Γ_{Cl} и Γ_H , приведенные в табл. 2, 3 и 4 второго сообщения указанной выше работы⁶, уже дают возможность понять как изменяется величина Γ_{Cl} и Γ_H от концентрации кислоты, а также от величины потенциала электрода. В табл. 1 приведены значения Γ_{Cl} , вычисленные на тех же электрокапиллярных кривых для различных концентраций и при соответствующих η и $\lg i$. Ход изменения адсорбции с концентрацией определяется здесь, с одной стороны, непосредственным влиянием увеличения концентрации, а с другой стороны, тем обстоятельством, что при более повышенных концентрациях точка на электрокапиллярной кривой, выражающая состояние поверхности ртути при данной плотности тока, переходит с катодной ветви на анодную, что происходит вследствие снижения перенапряжения.

Таблица 1

C . . .	1 N		3 N		5 N		10 N		
	$-\lg i$	η	$\Gamma_{Cl} \cdot 10^{10}$	η	$\Gamma_{Cl} \cdot 10^{10}$	η	$\Gamma_{Cl} \cdot 10^{10}$	η	$\Gamma_{Cl} \cdot 10^{10}$
3	1060	-0,7	1000	-0,89	890	-1,1	760	-0,3	
4	940	-0,5	863	-0,82	770	-0,8	660	+0,1	
5	820	-0,46	730	-0,73	645	-0,35	555	+0,7	
6	690	-0,41	590	-0,4	520	+0,18	450	+1,1	
6,5	620	-0,28	522	-0,19	460	+0,65	395	+1,4	
7	535	-0,15	460	-0,08	397	+1,2	340	+1,6	

η — перенапряжение в mV; Γ_{Cl} — адсорбция ионов Cl в г-мол/см²

Полученные значения Γ_{Cl} выражают, однако, адсорбцию, между тем как для того, чтобы учесть действие иона хлора, надо знать его поверхностную концентрацию $[Cl]_s$. Не располагая теорией, которая бы точно определяла, на какую глубину простирается изменение концентрации у поверхности в этих системах, мы не можем, конечно, сделать вполне точно такого пересчета. Если ориентировочно предположить, что весь адсорбционный эффект локализован в слое толщиной в одну молекулу воды, т. е. в слое $=3,1 \cdot 10^{-8}$ см, то:

$$[Cl]_s = \Gamma_{Cl} + 3,1 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} C, \quad (4)$$

где C — концентрация HCl в молях на литр.

Для случая отрицательных значений Γ_{Cl} такой пересчет дает, конечно, только нижний предел $[Cl]_s$. Это видно также из того обстоятельства, что расчет в ряде случаев приводит к отрицательным значениям, не имеющим непосредственного физического смысла. Несомненно однако, что $[Cl]_s$ в этих случаях весьма мала и мы условно принимаем ее значение равным нулю.

В табл. 2 приведены значения $[Cl]_s$ для потенциалов, соответствующих плотностям тока, отрицательные логарифмы которых равны соответственно: 3; 4; 5; 6; 6,5 и 7 при всех изученных концентрациях.

Полученная таким образом табл. 2 дает весьма интересный результат.

Таблица 2

C	1 N	3 N	5 N	10 N	12,5 N
$\lg i$					
3	—	0,04	0,45	2,8	(3,9)
4	—	0,11	0,95	3,2	(4,2)
5	—	0,20	1,2	3,8	(4,6)
6	—	0,53	1,73	4,2	(5,0)
6,5	0,03	0,74	2,2	4,5	(5,3)
7	0,16	0,85	2,75	4,7	(5,5)

Все значения $[Cl']_s$ для 12,5 N HCl найдены при помощи экстраполяции.

При концентрациях 10 и 12,5 при всех значениях плотности тока мы имеем значительную концентрацию ионов Cl' в поверхностном слое; при 5 N HCl величина ее меняется в довольно широких пределах (1:6,1), при более высоких концентрациях уже сравнительно мало (в 1,66 раз у 10 N и в 1,4 раза у 12,5 N). Для $C=3$ при больших плотностях тока $[Cl']_s$ очень мала, резко возрастает (в 21 раз) при уменьшении плотности тока. Соответственно этому у 3 и 5 N HCl рост $[Cl']_s$ при уменьшении плотности тока приводит к повышенному наклону $\eta - \lg i$ кривой. У 1 N HCl оценка таким способом $[Cl']_s$ дает отрицательную величину, однако при плотности тока ниже 10^{-6} A/cm^2 она переходит в положительную. Резкое возрастание $[Cl']_s$ при $\lg i = 10^{-6}$ приводит к появлению перегиба на кривой $\eta - \lg i$. Перегиб этот у 3 N достаточно размыт и находится в области значительно более высоких плотностей тока.

Бромистоводородная кислота

На рис. 2 даны кривые зависимости перенапряжения от плотности тока в 0,2; 1; 2; 3,16; 5,16; 7,3 и 8,5 N HBr при 20° C . Кислота для этих измерений предварительно очищалась 3-кратной перегонкой в токе водорода в аппарате с высоким дефлегматором. При рассмотрении кривых рис. 2 и сопоставлении их с кривыми HCl рис. 1 можно видеть, что все аномалии, наблюдаемые у HCl , здесь повторяются¹⁾. Основные эффекты, связанные с адсорбцией аниона, в виду большей адсорбционной способности Br' , здесь выступают более рельефно. Большая способность Br' к реакции со ртутью, связанная с большой прочностью образующихся комплексов, как уже было выше указано, приводит к добавочному изменению формы кривых, наблюдаемому в крепких растворах (8,5; 7,3 и 5,18 N) при малых значениях $\lg i$.

В разбавленных растворах при низких значениях плотности тока, наоборот, происходит резкое снижение перенапряжения (для 0,2 N при $\lg i = -6,3$ и для 1 N при $\lg i = -5$); выше которых кривая переходит в обычное прямолинейное течение с коэффициентом наклона 0,119—0,120 V . У 2,0 и 3,16 N HBr этот переход достаточно размыт и начинается при $\lg i = -3,5$ для первой концентрации и выше $\lg i = -3$ для второй. Даже у 5,16 N еще хорошо заметен (при $\lg i = -3,5$) подъем кривой, который, как и у более низких концентраций, связан с выталкиванием адсорбированного аниона отрицательно заряженной поверхностью электрода. Этот последний эффект приводит к аномально высокому наклону кривых $\eta - \lg i$ при средних концентрациях кислоты и средних значениях $\lg i$.

Для объяснения этих аномалий в форме кривых в нижеприведенной табл. 3 даны значения $\Gamma_{Br'}$, вычисленные по электрокапиллярным кри-

¹⁾ Аналогичные результаты для HBr были получены также в диссертационной работе А. Н. Колычева на ртутном капельном катоде.

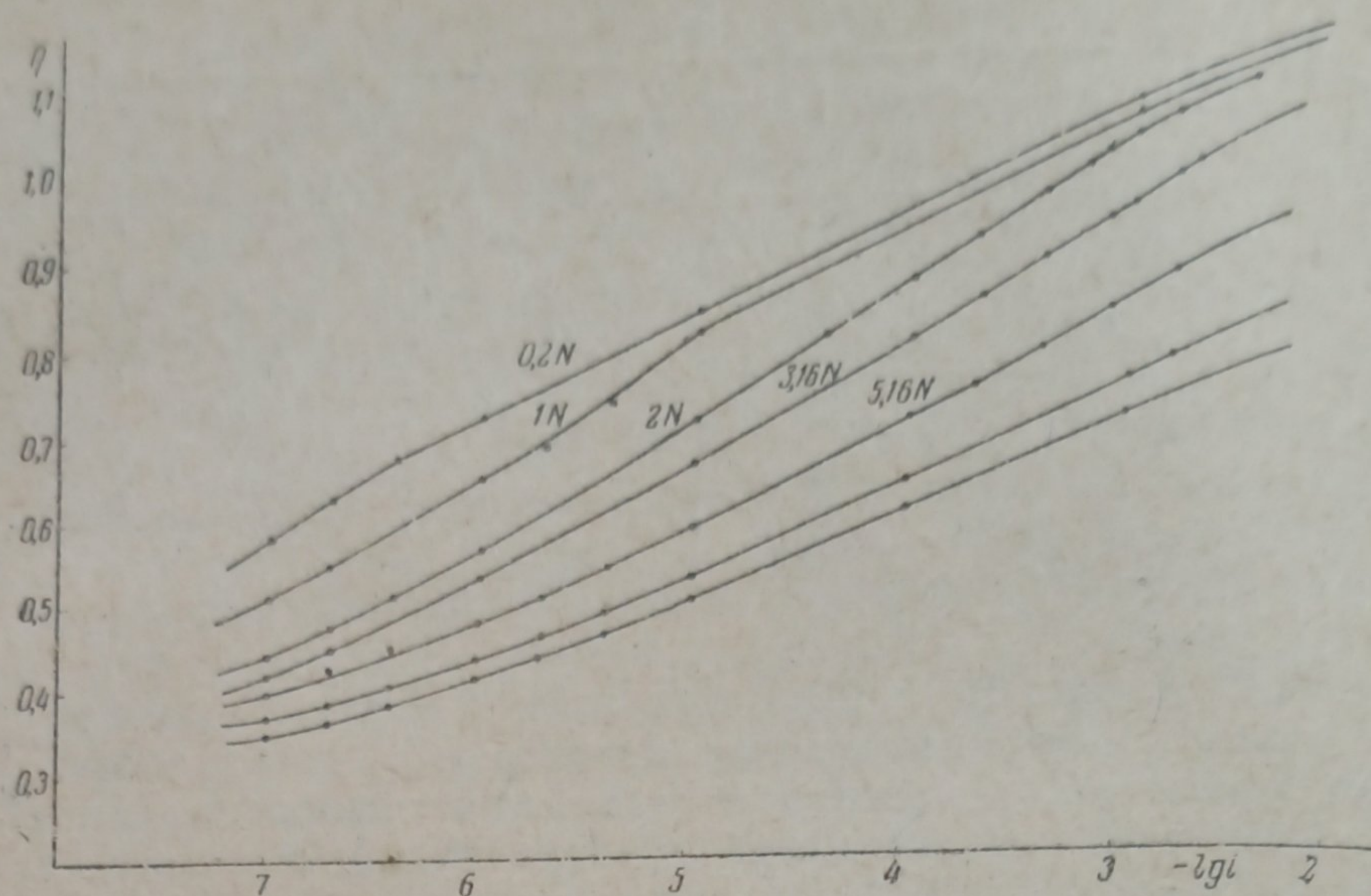


Рис. 2. Кривые перенапряжения в бромистоводородной кислоте

вым⁶ для различных концентраций HBr при соответствующих логарифмах плотности тока и перенапряжения.

Таблица 3

C . .	0,2 N		1 N		2 N		3,16 N		5,16 N		7,3 N		8,5 N	
	η	$\Gamma_{Br'}$	η	$\Gamma_{Br'}$	η	$\Gamma_{Br'}$	η	$\Gamma_{Br'}$	η	$\Gamma_{Br'}$	η	$\Gamma_{Br'}$	η	$\Gamma_{Br'}$
3	1070	-0,55	1055	-0,68	1030	-1,0	950	-0,85	843	-0,95	750	-0,25	715	+1,0
4	952	-0,4	935	-0,6	875	-0,7	835	-0,6	708	-0,02	645	+1,0	610	+1,2
5	840	-0,35	815	-0,48	715	-0,42	667	-0,20	593	+0,6	535	+1,4	505	+1,55
6	723	-0,3	645	-0,25	570	-0,09	535	+0,24	480	+1,3	438	+1,85	415	+2,06

η — перенапряжение в mV; $\Gamma_{Br'}$ — адсорбция ионов Br' в г-мол/см²

Подобно тому, как это было сделано для HCl, из величины $\Gamma_{Br'}$ можно вычислить по уравнению (3) поверхностную концентрацию бром-иона в двойном слое $[Br']_s$. В табл. 4 даны значения $[Br']_s$ для всех концентраций HBr и для ряда значений плотности тока.

Эта таблица хорошо объясняет указанные выше аномалии в ходе кривых $\eta - \lg i$. Изменение $[Br']_s$ с плотностью тока у крепких растворов мало и начинает быть значительным с $C = 5,16 N$; с этой концентрации начинается и аномальный ход кривой. У 3,16 N кислоты это изменение более резко, особенно между $\lg i = -3$ и -4 , в этом интервале плотности тока и более резкий подъем кривой. У 2,0 N кислоты заметная положительная величина $[Br']_s$ начинается при $\lg i$ ниже -4 , а у 1 N — ниже -6 , соответственно этому, как видно из кривых на рис. 2, ниже этих значений плотности тока происходит и перегиб кривых $\eta - \lg i$.

Представляет интерес сравнить между собой кривые перенапряжения для различных кислот в тех концентрациях, в которых адсорбционным эффектом можно пренебречь. Это сравнение тем более интересно еще потому, что в предыдущем сообщении⁵ мы показали, как сильно отличаются друг от друга, а также и от наших данных, результаты измерения перенапряжения на ртути, опубликованные другими авторами.

Из рис. 4 указанного сообщения⁵ можно видеть, что кривые перенапряжения для 0,1 N HCl и 1,0 N H₂SO₄ почти совпадают между собой. Весьма близко к этим последним располагается кривая $\eta - \lg i$ также и для 0,2N бромистоводородной кислоты.

Таким образом, три различных по природе кислоты в разбавленных растворах, когда адсорбционный эффект аниона мал, обладают в пределах ошибок измерения одинаковым перенапряжением.

Таблица 4

C	1 N	2 N	3,16 N	5,16 N	7,3 N	8,5 N
$-\lg i$	—	—	0,13	0,65	2,51	3,64
3	—	—	0,48	1,58	3,26	3,8
4	—	0,2	0,78	2,2	3,66	4,2
5	0,06	0,53	1,22	2,9	4,11	4,7

Оставляя сейчас в стороне вопрос о количественной величине эффекта, связанного с адсорбцией аниона, нетрудно показать, что появление аниона, в поверхностном слое не является единственным фактором, обуславливающим снижение перенапряжения. Это видно в первую очередь из сопоставления значений перенапряжения для концентраций 10 и 12,5 N у HCl и 5—8,5 N у HBr. В этом случае адсорбция аниона меняется уже очень мало, величина же снижения перенапряжения в зависимости от концентрации подчиняется тому же эмпирическому закону, как и при более низких концентрациях. Соотношения эти иллюстрируются рис. 3 для HCl и рис. 4 для HBr, на которых дана величина перенапряжения для ряда плотностей тока как функция от активности кислоты в растворе¹⁰. Кривые $\eta - \lg a_{\pm}$, где a_{\pm} — средняя активность ионов кислоты, при малых плотностях тока в общем имеют прямолинейный характер. Для больших плотностей тока, а также для малых концентраций кислоты отклонения, согласно вышесказанному, несомненно связаны с внедрением аниона в поверхностный слой.

При малых плотностях тока этот эффект меньше всего сказывается на кривых, так как они целиком относятся к состояниям поверхности, при которых анионы уже присутствуют в значительной концентрации. В виду этого можно принять, что по крайней мере для низких плотностей тока, изменение η с активностью или концентрацией кислоты уже не зависит от действия аниона, а определяется другими факторами.

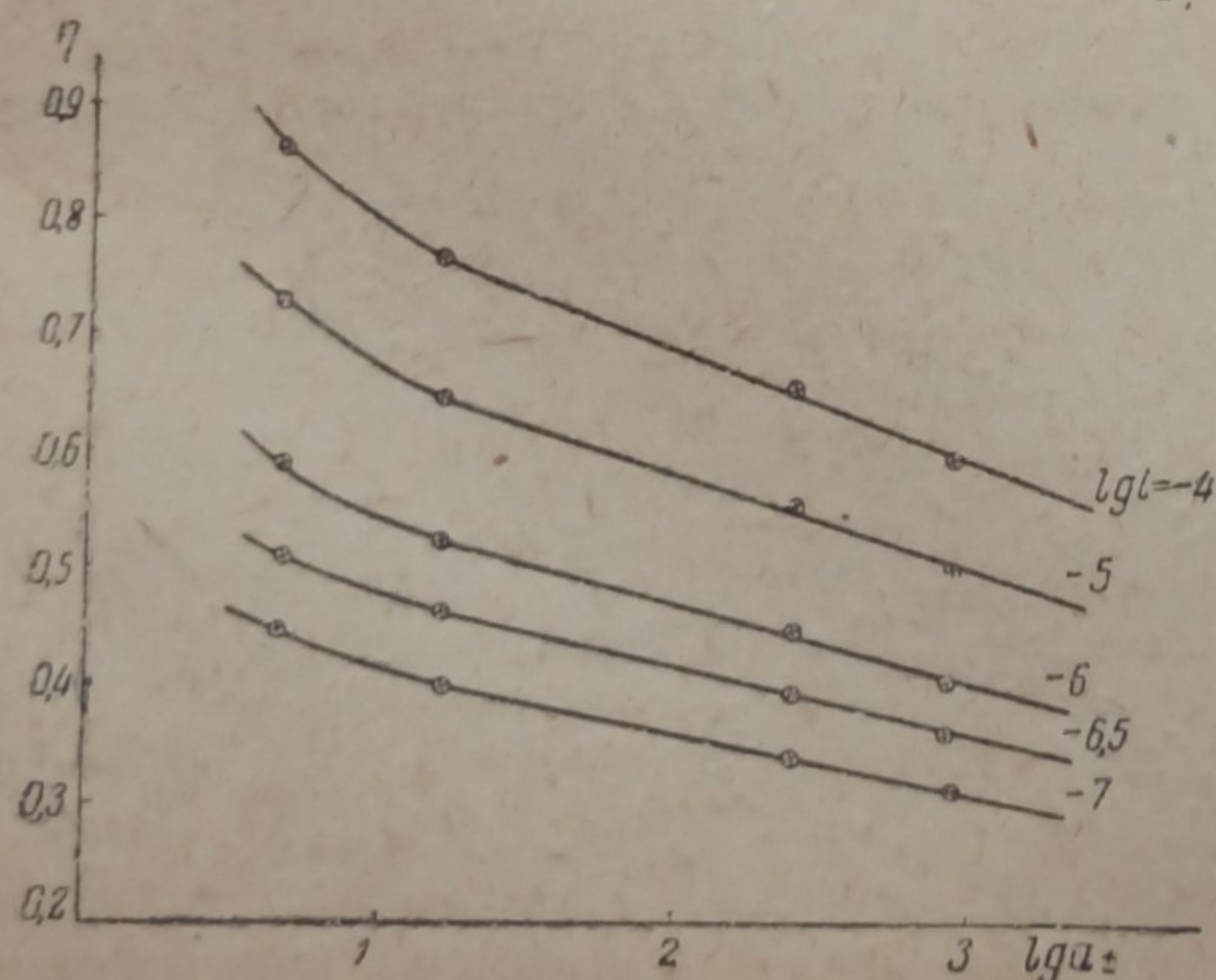


Рис. 3. Кривые $\eta - \lg a_{\pm}$ для HCl

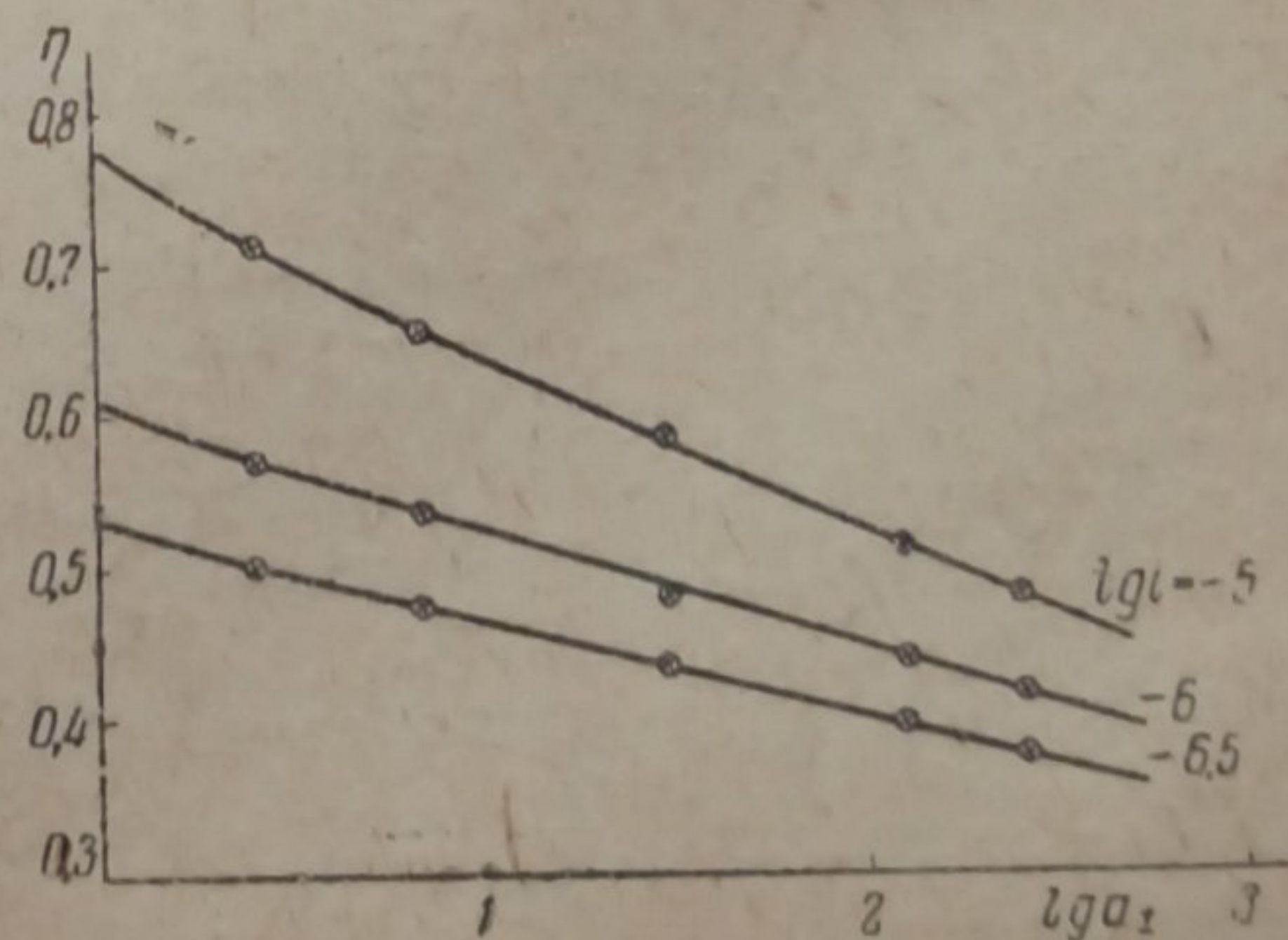


Рис. 4. Кривые $\eta - \lg a_{\pm}$ для HBr

Как было показано в работах Фрумкина³ и Левиной и Заринского², из теории замедленного разряда ионов следует, что в разбавленных растворах скорость разряда ионов водорода при данном перенапряжении не зависит от концентрации. Перенесение этих рассуждений на более крепкие растворы встречается, однако, большие трудности и может быть сделано лишь в относительной форме. Дело в том, что для сравнения поведения ионов при разных концентрациях нужно вести это сравнение при равных потенциалах поверхности, что является, строго говоря, невыполнимым в крепких растворах, где ничего неизвестно об индивидуальных коэффициентах активности ионов.

Оговаривая заранее эти трудности, попробуем все же сделать соответствующие расчеты.

Для этого выведем полное уравнение зависимости перенапряжения от концентрации кислоты, в котором бы учитывалось влияние изменения свойств объемной фазы, а также — изменение строения двойного слоя, происходящее вследствие адсорбции анионов.

Обозначим через f_{H^+} и f_{Cl^-} коэффициенты активности ионов H^+ и Cl^- , через $f_{a\pm}$ — средний коэффициент активности ионов кислоты (относя их к концентрациям в молях на литр), тогда

$$2 \ln f_{a\pm} = \ln f_{H^+} + \ln f_{Cl^-}.$$

Положим

$$\begin{aligned} \ln f_{H^+} &= 2\beta' \ln f_{a\pm} \\ \ln f_{Cl^-} &= 2\beta'' \ln f_{a\pm} \\ \beta' + \beta'' &= 1 \end{aligned}$$

Тогда потенциал обратимого водородного электрода φ_H будет равен

$$\varphi_H = \frac{2RT}{F} \beta' \ln f_{a\pm} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const.} \quad (6)$$

По теории замедленного разряда

$$i = \text{const} [H^+]_s e^{-\frac{\alpha\psi F}{RT}}, \quad (7)$$

где $[H^+]_s$ — концентрация ионов водорода в двойном слое, а ψ — потенциал гельмгольцевской части двойного слоя.

Поверхностная концентрация ионов водорода при наличии специфической адсорбции определяется, согласно теории Штерна, уравнением:

$$[H^+]_s = [H^+] e^{\frac{-\psi_1 F}{RT}},$$

где ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла. Принимая $\psi = \varphi - \psi_1$ и подставляя эти значения в уравнение (7), получим

$$i = \text{const} [H^+] e^{\frac{-\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}} e^{\frac{-\psi_1 F}{RT}}. \quad (8)$$

Изменение коэффициента активности иона можно рассматривать как изменение его свободной энергии сольватации

$$\Delta A = -\Delta RT \ln f_{H^+}$$

и подобно тому, как это делается в теории Поляни и Хориути¹¹ для учета действия природы растворителя, ввести в уравнение (8) множитель

$$e^{\frac{-\Delta A'}{RT}} = e^{\alpha' \ln f_{H^+}} = e^{2\alpha'\beta' \ln f_{a\pm}},$$

где α' — некоторая новая константа, величина которой должна быть между 0 и 1.

Мы получим, таким образом,

$$i = \text{const} [H^+] e^{\frac{-\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}} \cdot e^{\frac{-\psi_1 F}{RT}} \cdot e^{2\alpha'\beta' \ln f_{a\pm}} \quad (8a)$$

и после логарифмирования:

$$\varphi - \psi_1 \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) = \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{2RT}{\alpha F} \alpha' \beta' \ln f_{a\pm} + \text{const.} \quad (9)$$

Из уравнений (9) и (6) для перенапряжения получим:

$$\eta + \psi_1 \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \left(1 - \frac{\alpha'}{\alpha}\right) \frac{2RT}{F} \beta' \ln f_{a\pm} + \text{const} \quad (10)$$

при $i = \text{const}$ и, принимая $\alpha = 1/2$:

$$\eta - \psi_1 = -\frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \beta' (1 - 2\alpha') \ln f_{a\pm} + \text{const.} \quad (10a)$$

В этом уравнении (10) свое отражение получили как влияние ψ_1 -потенциала, так и изменение коэффициента активности кислоты.

Для первоначальных расчетов оставим неиспользованным член, содержащий $\ln f_{a\pm}$, приняв в нем константу $\alpha' = 1/2$, тогда второй член первой части уравнения (10a) будет равен нулю и тогда

$$\eta - \psi_1 = -\frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const.} \quad (11)$$

ψ_1 -потенциал для данного раствора кислоты можно найти из электрокапиллярных измерений

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{макс}})_0 + 0,220 \quad (12)$$

$(\varphi_{\text{макс}})_0$ — значение максимума электрокапиллярной кривой, измеренное по отношению к 1 N водородному электроду и 0,220 — значение несмещенного электрокапиллярного максимума неактивного электролита по отношению к 1 N водородному электроду.

Пользуясь $(\varphi_{\text{макс}})_r$, измеренным по водородному электроду в том же растворе кислоты, имеем:

$$(\varphi_{\text{макс}})_0 = (\varphi_{\text{макс}})_r + \varphi_H$$

и

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{макс}})_r + \varphi_H + 0,220 = (\varphi_{\text{макс}})_r + 0,220 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{F} \ln f_H \quad (13)$$

Подставляя значение ψ_1 -потенциала из уравнения (13) в уравнение (11), получаем:

$$\eta = 0,220 + (\varphi_{\text{макс}})_r + \frac{RT}{F} \ln f_H + \text{const.} \quad (14)$$

При пользовании этим уравнением (14) проще рассматривать снижение перенапряжения $\Delta\eta$ по отношению к раствору какой-либо одной концентрации, у которого можно считать что электрокапиллярный максимум не смещен по сравнению с неактивным электролитом, например, по отношению к 1N H_2SO_4 . В нашем случае $\Delta\eta$ можно найти по отношению к кривой 1N раствора HCl, продолженной по прямой от больших плотностей тока, при которых благодаря большому отрицательному заряду поверхности анион не адсорбируются.

Тогда в 1 N растворе кислоты можно принять $(\varphi_{\text{макс}})_r = -0,220$, и уравнение (14) переходит в

$$\eta_0 = \frac{RT}{F} \ln f_H^0 + \text{const.}$$

Заменяя коэффициенты активности ионов средними коэффициентами активности согласно уравнению (5) и принимая $\beta' = 1$, получим:

$$\Delta\eta = \eta_0 - \eta = -0,220 - (\varphi_{\text{макс}})_r - \frac{2RT}{F} \ln \frac{f_{a\pm}}{f_{a\pm}^0} \quad (15)$$

В табл. 5 и 6 приводятся опытные и теоретически вычисленные по уравнению (15) значения $\Delta\eta$, а также отношения между ними $\frac{\Delta\eta_{\text{он}}}{\Delta\eta_{\text{выч}}}$ для HCl и HBr.

Из этих таблиц можно видеть, что отношение $\frac{\Delta\eta_{\text{он}}}{\Delta\eta_{\text{выч}}}$ меньше 1 и колеблется в пределах от 0,6 до 0,8. При малых концентрациях с увеличением плотности тока оно уменьшается вследствие отдаления от электрокапиллярного максимума. При высоких же концентрациях зависимость

Таблица 5
HCl

$C \dots \dots$	1 N	3 N	5 N	10 N	12,5 N
($\varphi_{\text{макс}}$) r	-293	-407	-485	-710	-(800)

	$\Delta\eta_{\text{оп}}$				
$-\lg i$					
4	—	170	280	340	
5	95	175	265	320	
6	110	180	250	295	
6,5	115	180	245	280	
7	125	183	240	268	
$\Delta\eta_{\text{выч}}$	169	207	318	(356)	

	Отношение $\Delta\eta_{\text{оп}}/\Delta\eta_{\text{выч}}$				
$-\lg i$					
4	—	0,82	0,88	0,95	
5	0,562	0,85	0,85	0,90	
6	0,65	0,87	0,79	0,83	
6,5	0,68	0,87	0,77	0,79	
7	0,79	0,88	0,76	0,76	

Таблица 6
HBr

$C \dots \dots$	1 N	2 N	3,16 N	5,16 N	7,3 N	8,5 N
($\varphi_{\text{макс}}$) r	392	472	540	614	(720)	—

	$\Delta\eta_{\text{оп}}$					
$-\lg i$						
4	—	—	232	295	345	
5	105	155	225	285	315	
6	130	163	220	262	283	
6,5	137	162	205	240	262	
$\Delta\eta_{\text{выч}}$	234	273	297	360	—	

	Отношение $\Delta\eta_{\text{оп}}/\Delta\eta_{\text{выч}}$					
$-\lg i$						
4	—	—	0,78	0,82	—	
5	0,45	0,57	0,76	0,79	—	
6	0,56	0,6	0,74	0,78	—	
6,5	0,58	0,59	0,69	0,67	—	

эта имеет обратный ход, что связано с уменьшением наклона кривых $\eta - \lg i$ в очень концентрированных растворах.

Эти данные подтверждают с качественной стороны ранее найденную, при исследовании перенапряжения в подкисленных растворах поверхностно активных солей⁵, связь между изменением перенапряжения и ψ_1 -потенциалом. Однако определение последнего из величины φ_{max} для потенциалов, соответствующих точкам, далеко отстоящим от электрокапиллярного максимума, не позволяет сделать строгий количественный расчет влияния этого фактора. Этот расчет является лишь ориентировочным и по другим причинам, из которых можно отметить следующие. Уравнения (8), (10) и (14) выведены для разбавленных систем, для которых справедлив еще закон распределения Больцмана, лежащий в основе уравнения для расчета поверхностной концентрации ионов водорода $[H^+]_s$. Затем, коэффициент a' , характеризующий влияние изменения энергии сольватации иона водорода на скорость электрохимической реакции, при выводе уравнения (11) произвольно принят $= 1/2$.

К настоящему моменту мы не имеем еще метода для точного количественного расчета влияния на перенапряжение этого последнего фактора (т. е. коэффициента активности кислоты), так как не располагаем еще опытным материалом, в котором его влияние было полностью отделено от эффекта аниона в двойном слое.

Все же попробуем произвести такой ориентировочный расчет и воспользоваться уравнением (10), выведенным для концентрированных растворов кислот, приняв в нем $\psi_1 = \text{const}$. Это можно сделать для тех областей концентраций кислоты и плотности тока, где адсорбция мало меняется с концентрацией.

Это имеет место в области малых значений плотности тока и высоких концентраций кислоты, что видно из прямолинейной зависимости между η и $\lg a_{\pm}$ на кривых рис. 3 и 4.

Из уравнения (10) при $i = \text{const}$ и $\psi_1 = \text{const}$ получаем:

$$\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \text{const} + \frac{2RT}{F} \beta' (1 - 2a') \ln f_{a_{\pm}} \quad (16)$$

На рис. 5 даны кривые зависимости $\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ от $\frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}}$ при $-\lg i = 4; 5; 6; 6,5$ и 7 для соляной и на рис. 6 при $-\lg i = 5,6$ и $6,5$ — для бромистоводородной кислоты.

Для величины $\beta' (1 - 2a')$ из этих кривых мы находим довольно высокое значение и притом сильно меняющееся с изменением плотности тока.

Для HCl					
$-\lg i$	7	6,5	6	5	4
$\beta' (1 - 2a')$	-0,50	-0,52	-0,60	-0,80	-0,95
Для HBr					
$-\lg i$	6,5	6	5		
$\beta' (1 - 2a')$	-0,57	-0,68	-0,90		

При $a' = 1/2$ $\beta' (1 - 2a') = 0$. Так как с другой стороны, $0 < a' < 1$, то $|\beta' (1 - 2a')| < |\beta'|$. Поскольку экспериментальная величина $\beta' (1 - 2a')$ для первых трех значений $\lg i$ у HCl равна $-0,50$, $-0,52$ и $-0,60$, то приходится предполагать, что $\beta' \cong 1$, т. е., что вся аномалия активности кислоты в основном связана с ионами водорода. В этом случае мы получаем все же высокое значение для a' . Величина a' :

при $\lg i$	7	6,5	6
для HCl	0,75	0,76	0,80
для HBr	—	0,785	0,84

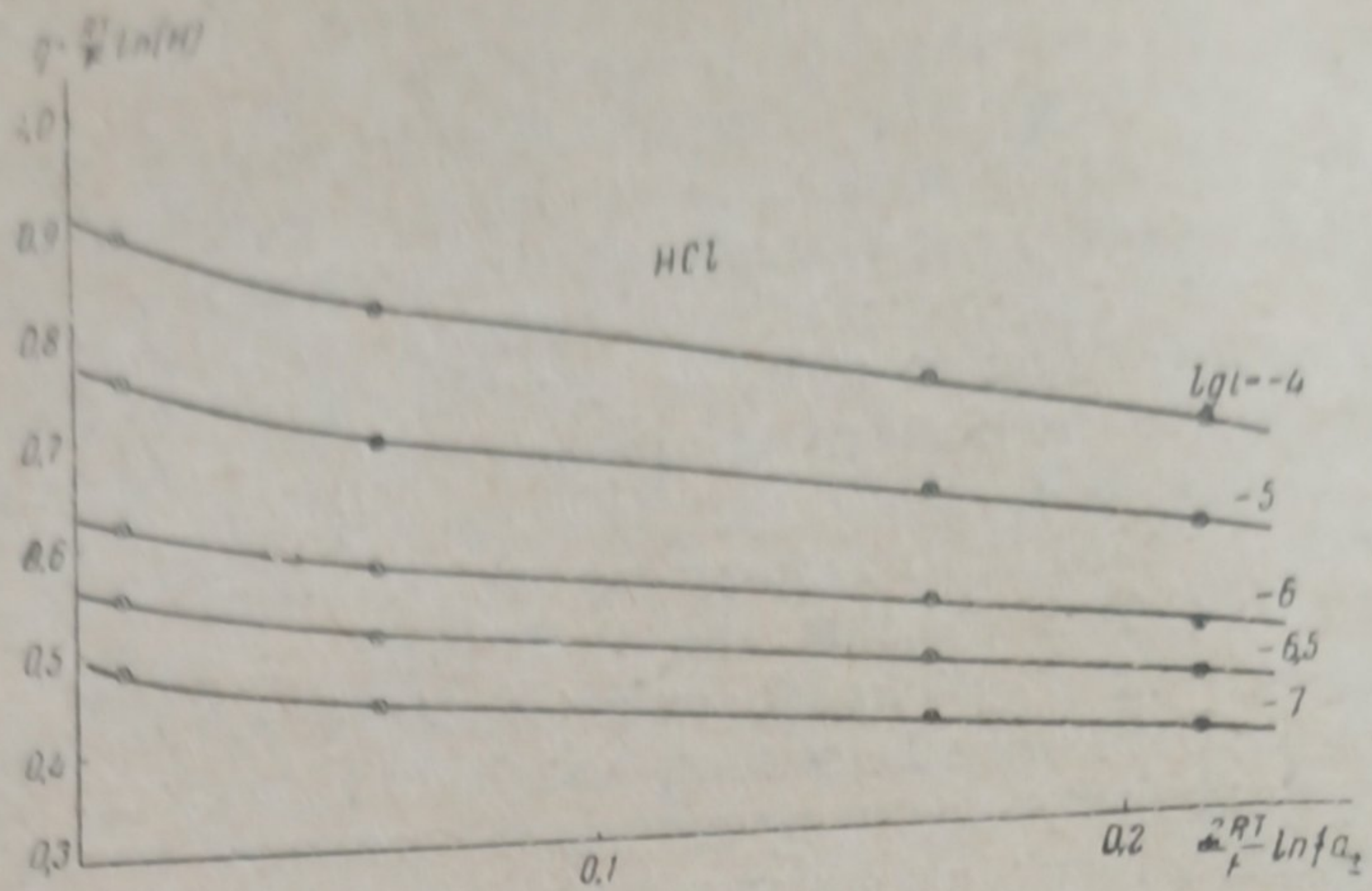


Рис. 5. Кривые $\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ в зависимости от $\frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}}$ для HCl

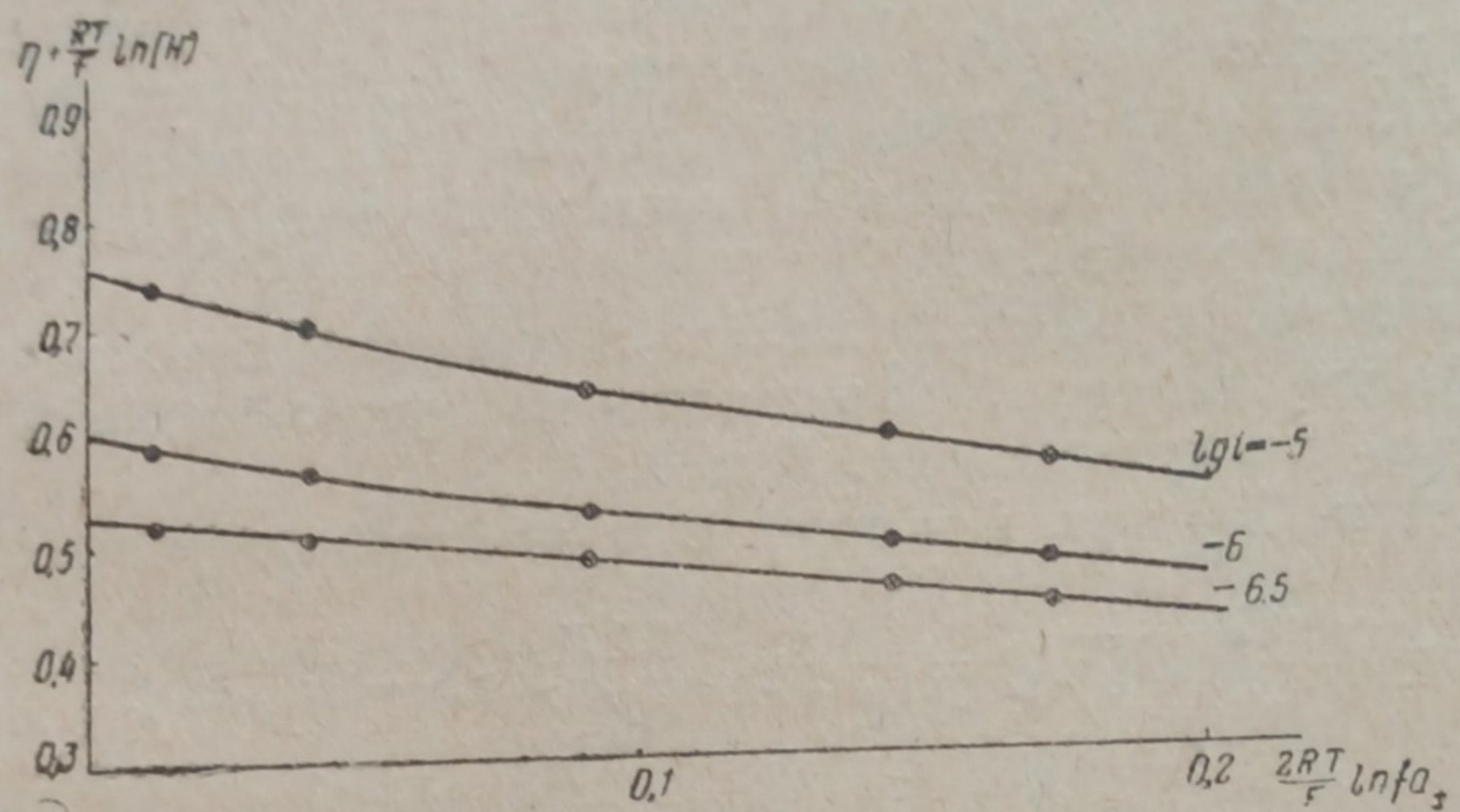


Рис. 6. Кривые $\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ в зависимости от $\frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}}$ для HBr

Рост a' с увеличением $\lg i$ связан с влиянием поляризации на эффект аниона в двойном слое. На наклон кривых рис. 5 и 6 при высоких плотностях тока, помимо рассматриваемого влияния изменения коэффициента активности кислоты, накладывается еще влияние изменения величины $[Cl]_s$ или $[Br]_s$, которая тем сильнее изменяется с концентрацией кислоты, чем выше плотность тока. При $\lg i = -3$ для $\beta' (1 - 2a')$, а также для a' вычисляемая величина больше 1, что противоречило бы теории.

Представляет интерес еще сравнение скорости разряда ионов водорода в растворах различной концентрации со скоростью какой-нибудь другой реакции, в которой они участвуют, например, инверсии сахара. И в этом случае сравнение затрудняется необходимостью производить его при равных потенциалах.

Если принять $\beta' = 1$, то равными потенциалами будут потенциалы, соответствующие условию:

$$\eta - \frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \text{const.}$$

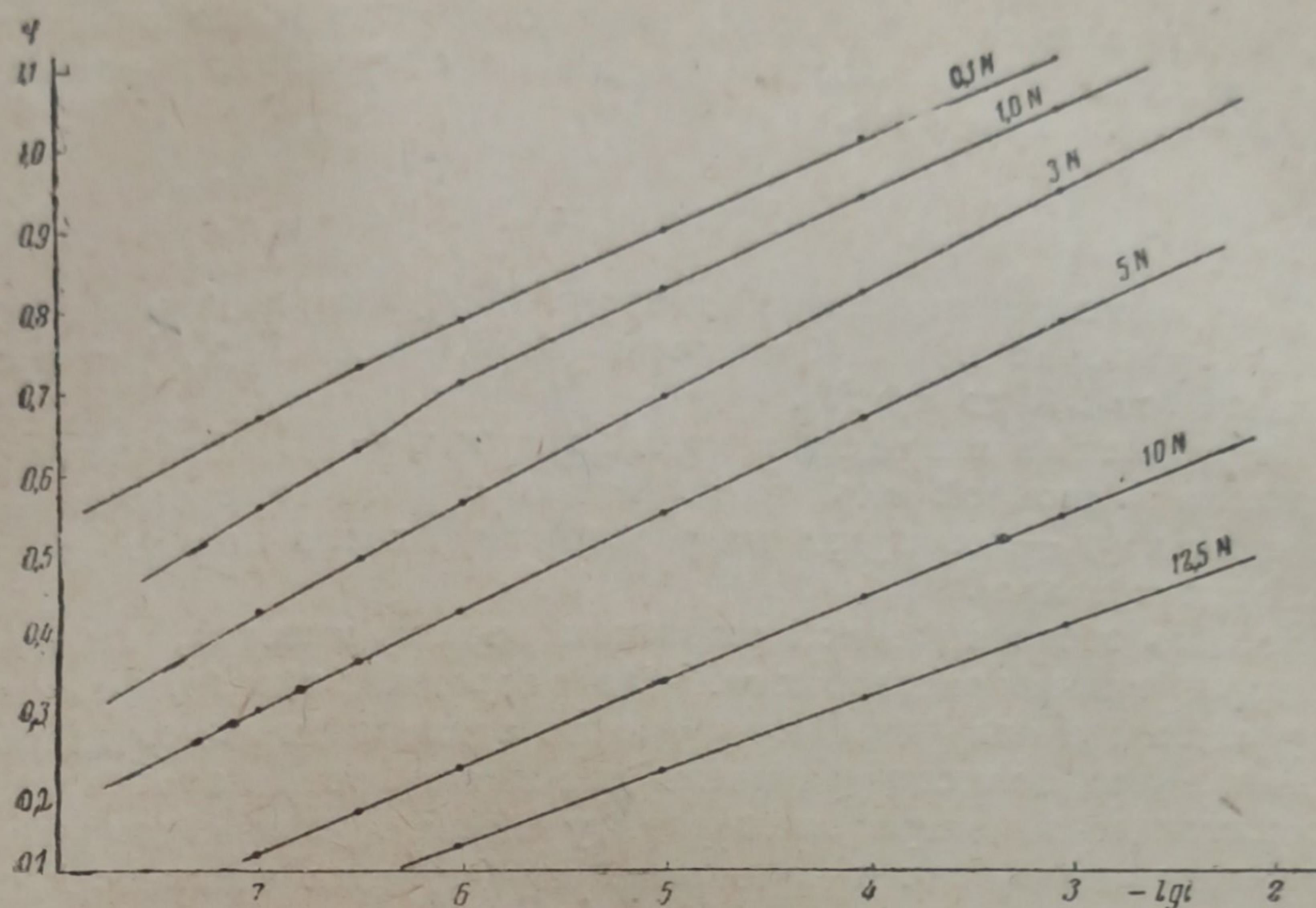


Рис. 7. Кривые $\varphi - \lg i$ для HCl

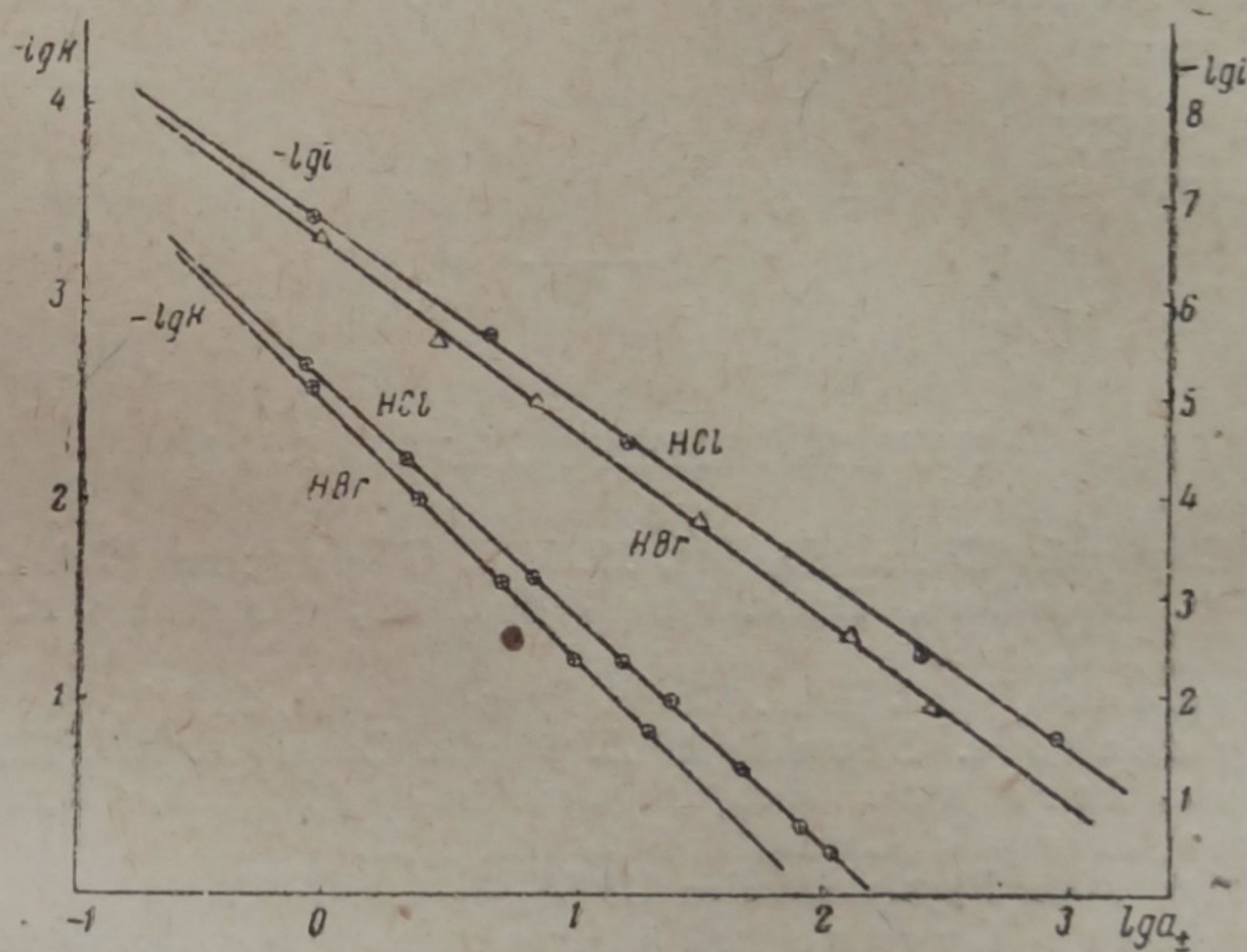


Рис. 8. Кривые $\lg i$, а также $\lg K$ как функция от $\lg a_{\pm}$

Эти значения $\varphi = \eta - \frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}} - \frac{RT}{F} \ln [H^*]$ вычислены для различных значений $\lg i$ и для различных концентраций HCl и HBr. Как видно из рис. 7, для HCl зависимость между φ и $\lg i$ с достаточным приближением выражается прямой. Такой же примерно вид кривых $\varphi - \lg i$ и у HBr. Из этих кривых взяты значения $\lg i$ для различных концентраций кислоты при $\varphi = 0,6 \text{ V}$ и нанесены на рис. 8 как функция $\lg a_{\pm}$ для HCl и также для HBr.

Для сравнения на этом же рис. 8 дана зависимость значения $\lg K$ от $\lg a_{\pm}$ для HCl и HBr, где K — константа инверсии сахара по данным Крибля и Рейнгарта¹², изучавших каталитическое влияние концентрированных растворов этих кислот на указанный процесс.

Из этого рисунка видно, что логарифм скорости катодной разрядки ионов водорода, так же как и логарифм константы скорости инверсии сахара, являются прямолинейной функцией от логарифма активности ионов соляной или бромистоводородной кислоты. Это свидетельствует

о том, что при течении обоих этих процессов при воздействии крепких кислот факторы, отражаемые коэффициентом активности ионов водорода, играют существенную роль.

Выводы

1. Измерено перенапряжение водорода на ртутном катоде в концентрированных растворах соляной кислоты (от 0,1 и до 12,5 *N*) и бромистоводородной (от 0,2 до 8,5 *N*).

2. Наблюдаемые аномалии в ходе кривых $\eta - \lg i$ объяснены внедрением аниона в двойной слой и связанным с этим изменением величины ψ_1 -потенциала (ψ_1 —потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла).

3. Помимо этого причиной снижения перенапряжения, наблюдаемого в концентрированных растворах галоидоводородных кислот, может являться также увеличение величины коэффициента активности ионов водорода.

4. Дан вывод полного уравнения для зависимости перенапряжения от плотности тока и концентрации кислоты, учитывающего как изменение величины ψ_1 -потенциала, так и изменение коэффициента активности кислоты.

5. Применение этого уравнения показано на полученном в этой работе экспериментальном материале.

В заключение считаю приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания, способствовавшие выполнению данной работы.

МГУ
Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
10 апреля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Tafel, Z. physik. Chem., **50**, 641, 1905; J. Glasston, J. Am. Chem. Soc., **125**, 2646, 1924; F. Bowden, Trans. Farad. Soc., **24**, 473, 1928; F. Bowden, Proc. Roy. Soc., **126**, 107, 1929.
P. Herasymenko, Rec. Trav. Chem. Pays-Bas., **44**, 503, 1905.
P. Herasymenko u. Slendyk, Z. physik. Chem., **A 149**, 123, 1930.
2. S. Levina u. Sarinsky, Acta Physicochimica URSS, **6**, 491, 1937; **8**, 493, 1937.
3. A. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 164**, 121, 1933.
4. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **7**, 475, 1937.
5. Иофа, Кабанов, Кучинский и Чистяков, Журнал физич. химии, **13**, 105, 1939.
6. Иофа, Устинский и Эйман, Журнал физич. химии, **13**, 934, 1939.
7. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **120**, 59, 1928.
8. Левина и Зильберфарб, Acta Physicochimica URSS, **4**, 275, 1935; Б. Н. Кабанов, Журнал физич. химии, **8**, 486, 1936; Левина и Заринский, цит.
9. Фрумкин и Иофа, Журнал физич. химии, **13**, 931, 1939.
10. Коэффициенты активности в данной работе отнесены к объемной концентрации кислот и получены методом интерполяции для HCl из данных Randall u. Joun. Am. Chem. Soc., **50**, 989, 1928. Для HBr из данных Liwingston, J. Am. Chem. Soc., **48**, 45, 1926; Harned, J. Am. Chem. Soc., **51**, 416, 1929; Bates a. Krischman, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1991, 1919.
11. Horiuti a. M. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, **2**, 505, 1935.
12. Krieble a. Reinhart, J. Am. Chem. Soc., **57**, 19, 1935.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ

24. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В. А. Плесков

Одним из характерных отличий жидкого аммиака как растворителя является чрезвычайно повышенное по сравнению с водой сродство к протону. Это свойство его имеет своим следствием целый ряд особенностей, наиболее характерной из которых является значительный сдвиг нормального потенциала водорода в жидком аммиаке в неблагоприятную сторону, достигающий $0,8 \text{ V}^1$. Несомненно, однако, что большая по сравнению с H_3O^+ прочность иона аммония должна отражаться не только на положении термодинамического равновесия между раствором и водородным электродом, но и на необратимом процессе разряда ионов при электролизе; можно было предполагать, что перенапряжение водорода в жидком аммиаке должно быть значительно выше, чем в водных растворах. Как отмечалось уже в одной из наших прежних работ², одной из причин устойчивости растворов щелочных металлов в жидком аммиаке является, по всей вероятности, именно высокое перенапряжение водорода, затрудняющее его выделение.

Число работ, посвященных изучению перенапряжения в неводных растворах, весьма невелико, причем лишь в единичных случаях полученные результаты заслуживают полного доверия. К числу последних следует отнести работу Левиной и Зильберфарб³, а также Новосельского⁴, показавших, что в этиловом спирте зависимость перенапряжения водорода на ртути от плотности тока согласуется с теорией Фольмера, причем абсолютные значения перенапряжения ниже, чем в воде. В жидком аммиаке перенапряжение не изучалось совершенно, если не считать весьма грубой работы Грознинга и Кеди⁵, исследовавших перенапряжение при электролизе растворов солей ряда металлов.

Экспериментальная часть

Перенапряжение водорода измерялось в $0,1 \text{ N}$ растворе NH_4Cl (являющегося аналогом HCl в водных растворах) при низкой температуре. Как было показано работой Левиной и Заринского⁶, чистота растворов и электродов имеет решающее значение для получения правильных значений перенапряжения, в особенности при малых плотностях тока. В виду этого описываемые ниже опыты были проведены с соблюдением максимально возможных мер предосторожности в отношении недопущения попадания загрязнений.

Растворитель. Синтетический жидкий аммиак, сконденсированный в баллоне с металлическим натрием, перед впуском в прибор дополнительно очищался пропуском над мелко раздробленным калием⁷; удельная электропроводность его при -50° не превышала $10^{-8} \Omega^{-1}$.

Хлористый аммоний. Препарат Кальбаума дважды перекристаллизовывался и возгонялся в вакууме.

Электролит в приборе не соприкасался ни с одним из смазанных крапов или шлифов. Смазка крапов, через которые проходили газообразный аммиак и водород, производилась (за исключением оконечных крапов), лишь по краям.

Применявшаяся вакуумная смазка предварительно несколько раз экстрагировалась жидким аммиаком при комнатной температуре.

Для поддержания температуры служил криостат с жидким аммиаком, описанный

Моносзоном и Плесковым⁸, уровень жидкости в котором поддерживался постоянным автоматически⁷. Колебания температуры не превышали $0,2^\circ$.

Измерительная часть. Измерения производились с покоящимся катодом сравнительно большой поверхности, поляризуемым постоянно текущим током. Сила поляризующего тока, бравшегося от 240 V аккумуляторной батареи, измерялась цейгер-гальванометром; потенциал катода измерялся при помощи обычной компенсационной схемы с зеркальным гальванометром (чувствительность 10^{-10} A) в качестве нуль-инструмента.

1. Ртутный электрод

В виду того, что наиболее точные измерения перенапряжения водорода в воде относятся к ртутному электроду, первоначальное исследование было проведено именно с этим металлом. Была сконструирована аппаратура, позволявшая проводить измерения с электродом с поверхностью около 15 см^2 ; металлическая ртуть подвергалась тщательной очистке и дважды перегонялась в вакууме. При этом было обнаружено, однако, что нахождение зависимости величины перенапряжения от плотности тока невозможно из-за того, что при электролизе (при -38°) на катоде происходит количественное образование амальгамы аммония, растворяющейся в ртути, являющееся основным деполаризующим процессом. Как известно, подобное явление в известной мере имеет место и в водных растворах (см., например, работу Нарай-Сабо и Слатинай⁹); в жидком аммиаке выделение водорода не происходило даже при плотностях тока около 10^{-2} A/cm^2 . Потенциал катода после включения поляризующего тока возрастал, сперва быстро до величины около 0,2 V, а затем более медленно до 0,8—0,9 V и не устанавливался даже в продолжении 8—10 час.; при размыкании тока образовавшийся на катоде амальгамный электрод сохранял свой высокий потенциал, который лишь весьма медленно понижался со временем. В виду этого была сделана попытка исследовать перенапряжение на твердой ртути, ибо в этом случае образование амальгамы аммония было бы возможно лишь в поверхностном слое. Измерения, проведенные при -50° , действительно обнаружили весьма значительный рост перенапряжения. При включении поляризующего тока происходил быстрый рост потенциала катода до 1,5—1,7 V; изменение потенциала происходило тем быстрее, чем больше была плотность поляризующего тока. При размыкании тока потенциал катода начинал медленно падать, причем падение это происходило тем быстрее, чем меньшее количество электричества было пропущено через электрод предварительно. При больших плотностях тока (10^{-2} A/cm^2) на поверхности электрода появлялась видимая простым глазом сероватая пленка, и начиналось выделение водорода. Таким образом, следует заключить, что и на твердой ртути при электролизе происходит образование сравнительно устойчивой пленки амальгамы аммония, медленно диффундирующей в глубь электрода и делающей невозможным точное измерение перенапряжения водорода. Несомненно, однако, что величина последнего значительно (примерно на 0,8—0,9 V) выше, чем в воде.

2. Никелевый электрод

Измерения были проведены в приборе, изображенном на рис. 1.

Никелевый катод *K* (никелевая жесть Кальбаума), размером 25×35 мм помещался в центральном сосуде *A*. На расстоянии 0,5 мм от поверхности электрода находился острый носик трубки *P*, соединенной с сосудом *B*, в котором находился сравнительный водородный электрод (подробности устройства водородного электрода описаны в работе Плескова и Моносзона¹). Поляризация электрода производилась при помощи платинового анода *M*, находившегося в сосуде *C*, отделенном от *A* шлифом *E*. Никелевый электрод перед опытом очищался горячим раствором щелочи, промывался водой и помещался в прибор, который немедленно тщательно откачивался и наполнялся водородом. После этого нижняя часть трубки *A*, содержащая электрод, помещалась в электрическую печь и нагревалась до 400° в продолжение 2—3 час., при непрерывном пропускании водорода. Затем прибор охлаждался, помещался в криостат и через соединительную

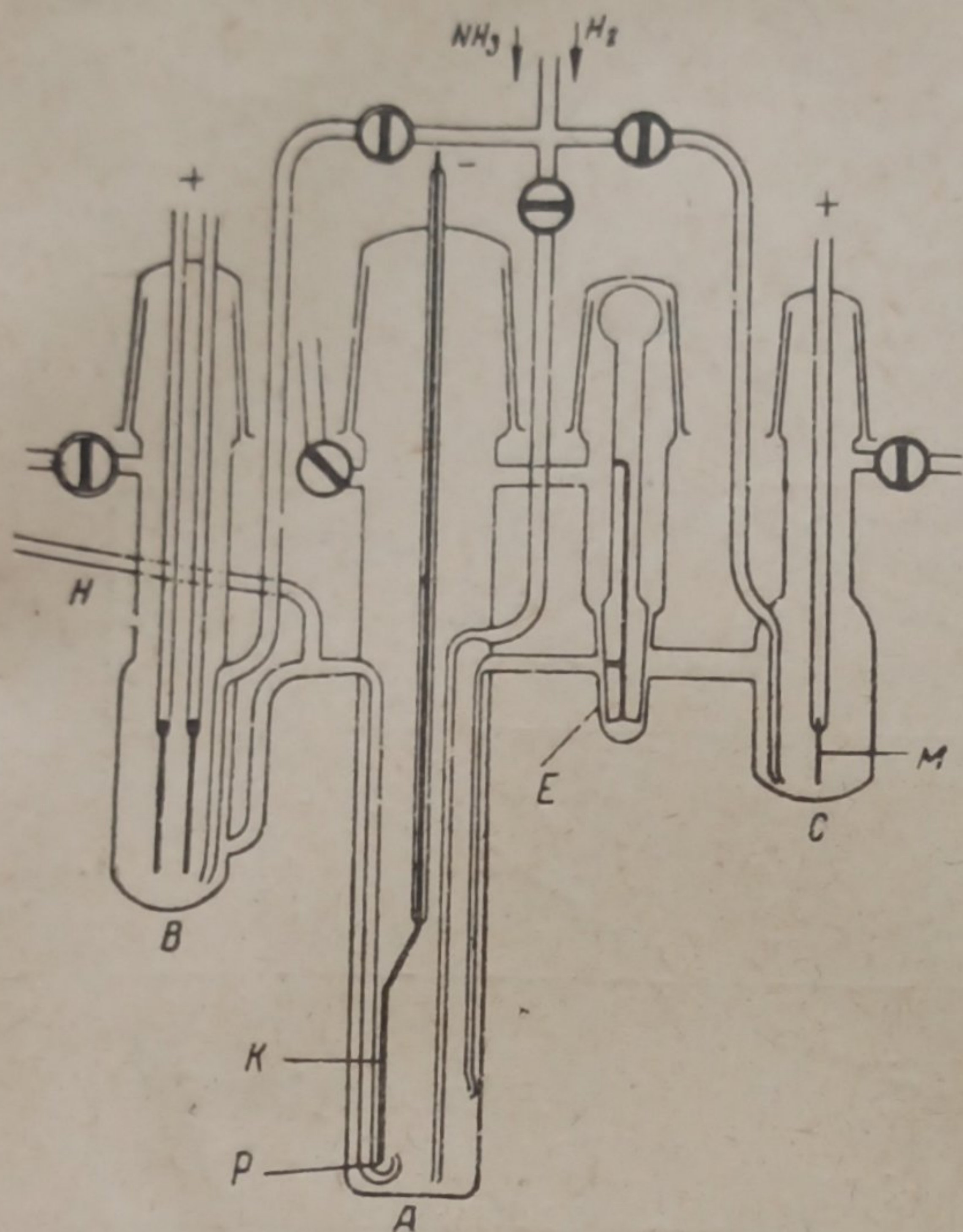


Рис. 1

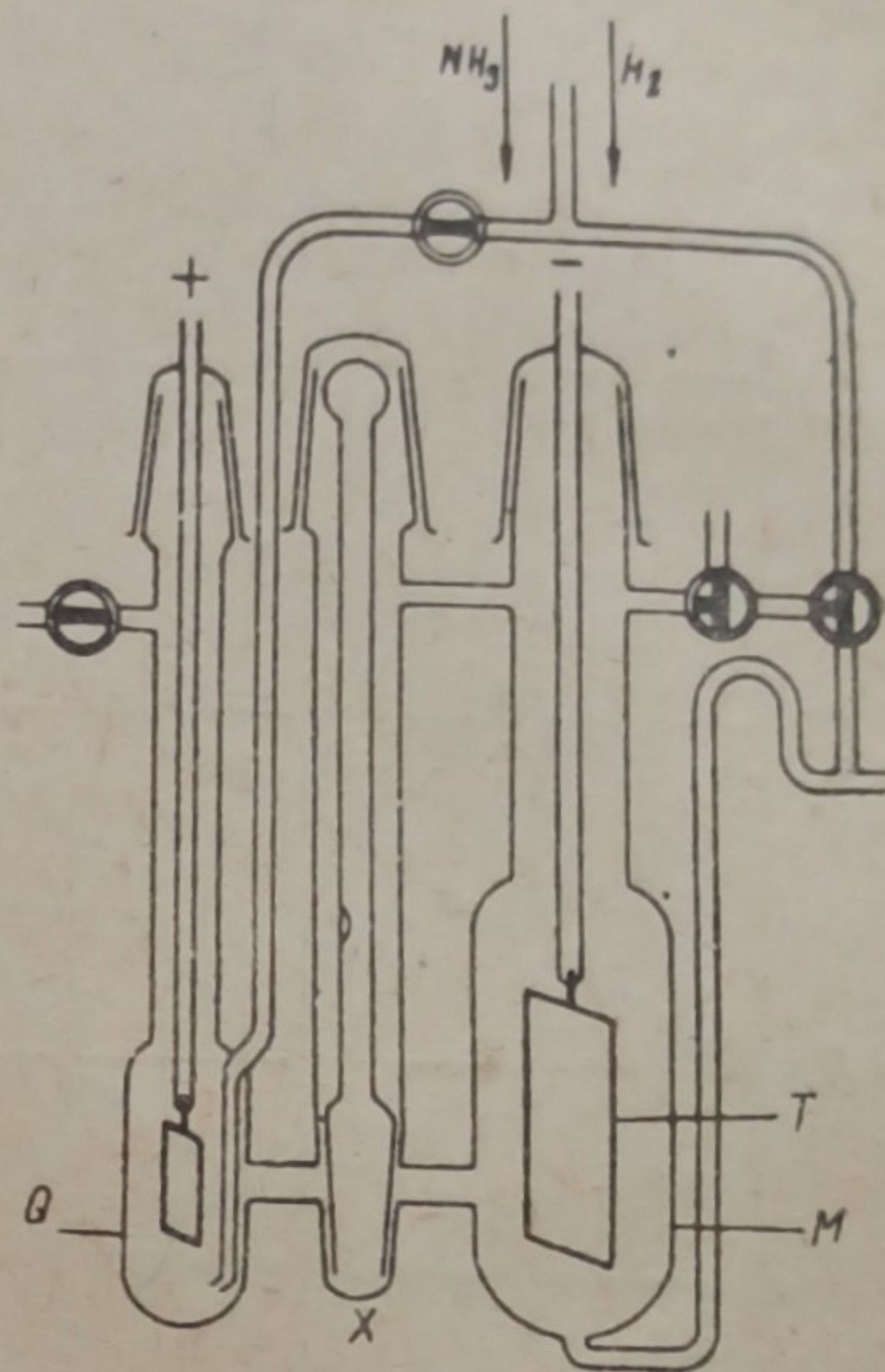


Рис. 2

трубку H части A и B его заполнялись $0,1 N$ раствором NH_4Cl в жидком аммиаке. Раствор этот готовился предварительно в сосуде M (рис. 2), находившемся в отдельном криостате, и с целью очистки подвергался длительному электролизу током около $1 mA$. Катодом служил большой никелевый электрод T ; анодное пространство Q было отделено тщательно выполненным шлифом X . Во время электролиза раствор непрерывно перемешивался током водорода. Раствор в анодной части основного прибора (рис. 1) готовился отдельно, путем непосредственной конденсации аммиака. После заполнения прибора электролитом через последний все время пропускался водород. Измерения проводились при $-50,0^\circ$.

Исследование показало, что в описанных условиях потенциал поляризованного никелевого электрода мог быть измерен (в одном опыте) с точностью около $2 mV$; расхождения между различными опытами были больше, но не превышали $5 mV$. Результаты измерений перенапряжения в интервале плотностей тока $10^{-7} - 10^{-4} A/cm^2$ представлены на рис. 3 (верхняя кривая). Как видно из чертежа, зависимость перенапряжения от плотности тока вполне удовлетворительно подчиняется логарифмическому уравнению Тафеля, причем угловой коэффициент прямой ($0,090$) весьма близок к требуемому теорией Фольмера ($\frac{2RT}{F} = 0,088$ при $-50,0^\circ C$). Лишь при плотности тока 10^{-4} наблюдался некоторый загиб кривой вверх; следует отметить, что этот загиб был, в отличие от прямолинейной части, необратим, что по всей вероятности объясняется отравлением электрода продуктами электролиза (попадающими из анодной части при значительных токах).

Нижняя кривая на рис. 3 представляет результаты измерений Левиной и Луковцева¹⁰, проведенных ими в $0,1 N$ растворе HCl в воде (при 20°). Как видно по чертежу, значения перенапряжения в жидком аммиаке лежат приблизительно на $0,2 V$ выше, чем в воде. Частично это превышение может быть отнесено за счет различия в температуре измерений. Однако измерения температурного коэффициента перенапряжения показали, что в интервале от -60 до -35° он равен около $1,5 mV$ на 1° (при плотностях тока $10^{-6} - 10^{-5} A/cm^2$), что заметно

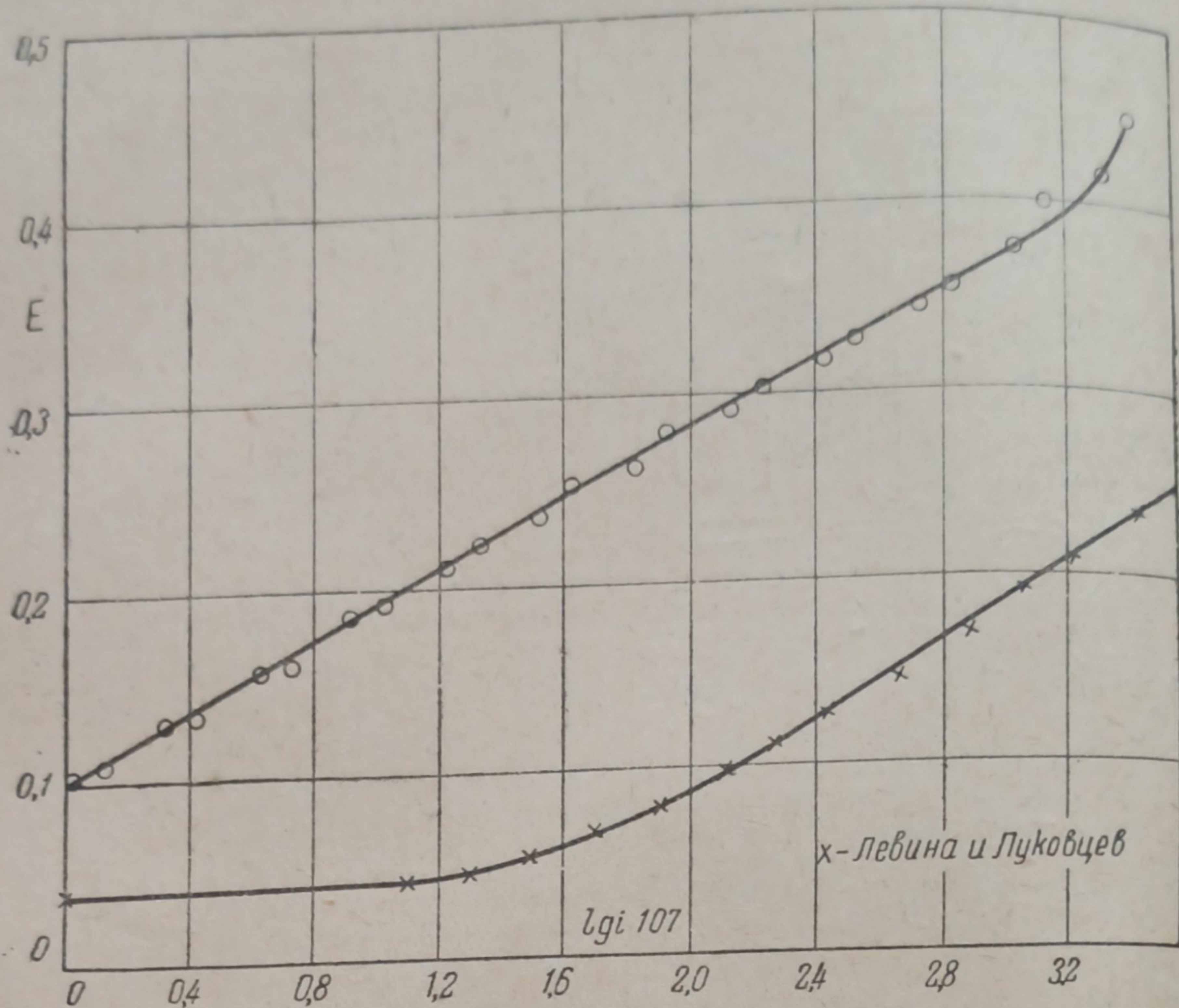


Рис. 3

ниже величины, найденной Боденом¹¹ для ртутного электрода в воде. Если экстраполировать данные, полученные нами для -50° до $+20^\circ$, то все же остается различие около $0,1$ V. Несомненно, однако, что в случае никеля различие перенапряжений в воде и жидком аммиаке значительно меньше, чем на ртути.

Перегиб прямой перенапряжения в водных растворах при плотности тока 10^{-5} , обнаруженный Левиной и Луковцевым и объясненный ими тем, что в воде никель в ряду напряжения стоит до водорода, в жидком аммиаке отсутствует. Нормальный потенциал никеля в жидком аммиаке неизвестен. Однако можно полагать, что он сдвинут, по сравнению с водой, значительно меньше, чем это имеет место в случае водорода; по всей вероятности величина сдвига не превышает той, которая имеет место в случае цинка или двухвалентной меди. Поэтому в ряду напряжения в жидком аммиаке никель должен стоять после водорода и отсутствие перегиба является вполне естественным.

3. Свинцовый электрод

Предварительные опыты по измерению перенапряжения водорода на свинце показали, что оно несомненно значительно выше, чем в воде и достигает $1,1-1,2$ при плотности тока $10^{-4}-10^{-5}$ A/cm². Однако по экспериментальным причинам в имеющейся аппаратуре было невозможно получить электрод с достаточно чистой поверхностью, и эти данные являются лишь ориентировочными.

Суммируя результаты измерений, следует констатировать, что во всех случаях перенапряжение водорода в жидком аммиаке выше, нежели в воде, однако различие неодинаково для разных металлов. К сожалению, современное состояние теории электродных процессов не позволяет дать точную зависимость между перенапряжением и свойствами

растворителя; несомненно лишь, что характер электрода должен играть здесь значительную роль. Повидимому, наиболее ярко влияние растворителя проявляется в случае металлов, не адсорбирующих водород (ртуть). Однако имеющийся в настоящее время экспериментальный материал еще недостаточен для окончательного разрешения этого вопроса.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность С. Д. Левиной за ряд ценных указаний при проведении настоящей работы.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория сжиженных газов

Поступило в редакцию
3 мая 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Плесков и А. Монозон, Журнал физич. химии, **6**, 1399, 1935.
2. В. Плесков и А. Монозон, Журнал физич. химии, **6**, 1286, 1935.
3. S. Lewina u. M. Silberfarb, Acta Physicochimica URSS, **4**, 275, 1936.
4. У. Новосельский, Вестн. Инст. физ. хем., АН УССР, **8**, 225; **11**, 125, 1938.
5. A. Grovening a. H. Cady, J. Phys. Chem., **30**, 1597, 1926.
6. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, **11**, 651, 1937.
7. В. Плесков, Журнал физич. химии, **12**, 255, 1938.
8. А. Монозон и В. Плесков, Журнал физич. химии, **3**, 221, 1932.
9. S. Nagy-Szabo u. L. Szlatinau, Z. physik. Chem., **A 173**, 89, 1935.
10. С. Левина, П. Луковцев и А. Фрумкин, Журнал физич. химии, **13**, 7, 916, 1939.
11. F. Bowden, Proc. Roy. Soc., London, **A 126**, 107, 1929.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ОСТАНОВКА ДВИЖЕНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТА
У КАПЕЛЬНОГО РТУТНОГО КАТОДА

Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов

Движения электролита около ртутного капельного катода уже описывались в литературе в связи с изучением природы максимума на полярографической кривой „сила тока — напряжение“.

Работами Фрумкина и других установлено, что различие поверхностного натяжения в разных точках катода вызывает движение поверхности ртутного электрода, которое, в свою очередь, вызывает движение электролита. Это „саморазмешивание“ раствора вызывает резкую деполаризацию электрода, которая выражается резким подъемом полярографической кривой.

Остановка движения поверхности ртути или уменьшение ее скорости вызывает замедление движения электролита и более или менее резкое снижение силы тока.

На замороженном ртутном катоде не возникают движения электролита, и максимума на кривой „сила тока — напряжение“ не наблюдается. В 1% растворе желатины при температурах ниже точки плавления желатины движений жидкости тоже не наблюдается. Таким образом, можно считать установленным, что причиной явления максимума является движение поверхности ртути, приводящее в движение и электролит.

Фрумкин и Брунс¹ впервые описали движения капли ртути, находящейся в стеклянной чашечке. Штакельберг, Антвейлер и Кизельбах² описали движения электролита на большом ртутном катоде. Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская³ изучали движения электролита на катодах разного размера. Антвейлер^{4, 5} специально исследовал движения электролита на капельном ртутном катоде. Для наблюдения этих движений он применил интерферометрический метод Топлера, с помощью которого можно видеть участки жидкости, имеющие иной коэффициент преломления, чем основная масса раствора. В частности, в случае движений электролита в пространстве около катода, видимыми будут те струи жидкости, которые отличаются по концентрации от остального раствора. Если же не происходило восстановления, изменяющего концентрацию раствора, то движений раствора этим методом нельзя было обнаружить.

Антвейлер описал два основных вида движений электролита: движение вниз, идущее с большой скоростью и наблюдаемое при потенциалах, соответствующих положительной ветви электрокапиллярной кривой, и движение боковое или в форме колокола — при потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой.

Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская³ указывают, что движения катода вызываются или местными разностями поверхностного натяжения ртути или изменением этого натяжения во времени. Плотность тока в разных точках катода разная. Это вызывает разницу в поверхностном натяжении и, как следствие этого, — движение ртути. Эффект изменения потенциала, который дает различие в плотностях тока, неодинаков в разных участках поляризационной кривой, а следовательно, и

возможность возникновения движения поверхности или его остановки также будет неодинаковой. В тех участках кривой, которые соответствуют процессу деполяризации, изменение потенциала, а следовательно, и поверхностного натяжения, невелико. Величина $\frac{dV}{di}$ (V — потенциал, i — сила тока) с увеличением V увеличивается и достигает некоторого максимального значения, которое опять уменьшится, как только начнется новый процесс деполяризации. Механизм „саморазмешивания“ может проявиться наиболее выпукло на тех участках поляризационной кривой, где величина $\frac{dV}{di}$ наибольшая, т. е. там, где возможна наибольшая местная разница поляризации. В этой области кривой „сила тока — напряжение“ поверхность ртути находится в неустойчивом состоянии. Небольшое замедление приноса восстанавливаемого вещества к катоду уменьшит величину силы тока, уменьшится падение потенциала в растворе, а поэтому при постоянном наложенном напряжении поляризация возрастет. При дальнейшем увеличении напряжения поляризация будет возрастать до тех пор, пока это возрастание не будет остановлено каким-либо другим электролитическим процессом. Начало движения, вызывающего максимум, может быть обусловлено не только неравномерной плотностью тока, но случайно возникшим движением поверхности ртути.

Авторы указывают, что прекращение движения может быть вызвано также и тем, что в области максимума электрокапиллярной кривой поверхностное натяжение ртути не изменяется при небольших изменениях потенциала. При движении поверхности перемещается также и заряд двойного слоя, что способствует затуханию полярографического максимума, особенно в присутствии многовалентных ионов и вдалеке от максимума электрокапиллярной кривой.

Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская не дают объяснения возникновения и исчезновения максимумов на кривой „сила тока — напряжение“ при потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, т. е. отрицательному заряду поверхности.

Штакельберг, Антвейлер и Кизельбах^{2, 5} полагают, что движения электролита к центру катода, или в случае капельного электрода — вниз, возможны при положительной ветви электрокапиллярной кривой, а движения в обратную сторону — при отрицательной. Объясняя движения электролита, они присоединяются к более ранней теории Фрумкина¹ и полагают, что на электроде происходит неравномерная адсорбция катионов в двойном слое или, выражаясь точнее, заряд двойного слоя в разных точках электрода становится неодинаковым. Вследствие этого появляется тангенциальная разность потенциалов, вызывающая движение поверхности ртути. С этой точки зрения они пытаются объяснить и возникновение движения при потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, а что касается объяснения остановки этих движений, то авторы ее не дают совсем. Остановка движений, направленных вниз, объясняется достижением максимума электрокапиллярной кривой.

Еще до появления в печати работ Антвейлера, Брунса, Иофа и др. нами начато исследование движений электролита на ртутном капельном катоде в связи с изучением природы полярографического максимума и явления изменения высоты волны определяемого катиона в растворах разной концентрации.

В отличие от работ Антвейлера наши исследования велись методом, позволяющим наблюдать движения электролита, не замеченные Антвейлером. Исследования эти расширены также в область более концентрированных растворов, практически важных в полярографическом анализе.

Экспериментальная часть

В наших опытах для того, чтобы сделать видимыми потоки жидкости, в раствор добавлялся порошок отмытого древесного угля. Движения электролита наблюдались в проходящем или отраженном свете с помощью горизонтального микроскопа (увелич. 27 раз). При этом можно было наблюдать малейшие потоки в жидкости, а также струи раствора, отличающиеся по концентрации. Микрофотосъемка производилась при увеличении в 33 раза.

Опыты производились нами с термометрическими капиллярами, оттянутыми до диаметра 0,075—0,10 мм. Внешний диаметр их был 1,4—2,0 мм.

Капли, вытекающие из таких капилляров, всегда имеют вращение в определенной плоскости (рис. 1). От наклона или поворачивания капилляра изменяется плоскость вращения капли. Скорость этого вращения увеличивается с увеличением скорости вытекания капли из капилляра.

Вращение замечается, когда не приложено никакого напряжения извне или когда сильные движения электролита прекращаются. В последнем случае, несмотря на большое приложенное напряжение и процессы восстановления, идущие на капле, собственное вращение капли не прекращается и не изменяется. Повидимому, такое вращение капли связано с вытеканием ртути из капилляра.

Правда, в некоторых случаях наблюдалась полная остановка всякого движения, в том числе и собственного вращения капли. Но это было в особых случаях, которые мы специально рассмотрим ниже.

Исследуемый раствор помещался в кювету, на дно которой наливалась ртуть, служившая анодом. Поверхность анода равнялась 3,5—6,0 см². Конец капилляра капельного электрода отстоял от поверхности анода на 1—1,5 см.

Измерение потенциала капли производилось компенсационно против каломельного электрода соответствующей концентрации.

Различные типы движений, которые нам удалось наблюдать, можно схематически отнести к трем видам движений: 1) движение вниз, от катода к аноду, 2) движение вверх и 3) промежуточное движение сбоку к капле ртути.

Форма того или другого вида движений может быть различной в зависимости от условий опыта (см. рис. 5). Также могут встречаться на одной капле несколько различных видов движений; тогда наблюдаются сложные завихрения самой разнообразной формы.

Период образования одной капли до ее отрыва обычно равен 2 сек. За это время движение развивается следующим образом: пока капля очень мала, движения не наблюдаются вовсе. По мере ее роста оно возникает, усиливается и достигает наибольшей интенсивности перед отрывом капли. После отрыва капли движение жидкости мгновенно прекращается.

Сравнивая движения на последующих каплях замечаем следующее: движение ртути и поверхности капли начинает с одной стороны увлекать более глубокие слои раствора. Образуются струйки, идущие с одного бока капли. Затем такие струйки появляются с обеих сторон капли, усиливаются, проходят стадии, изображенные на рис. 2а, 2б, 2с, 3а, 3б, и достигают максимальной интенсивности. В некоторых случаях при определенном потенциале движение мгновенно останавливается. На следующей капле движение уже не возникает, остается только обычное вращение капли. Скорости всех этих движений могут быть довольно точно определены с помощью микрофотосъемки при боковом освещении. В раствор вместо угля в этом случае добавлялся порошок мягкого графита, чешуйки которого сильно отражают свет. По длине черты, оставленной светящейся частицей на негативе, можно вычислить скорость

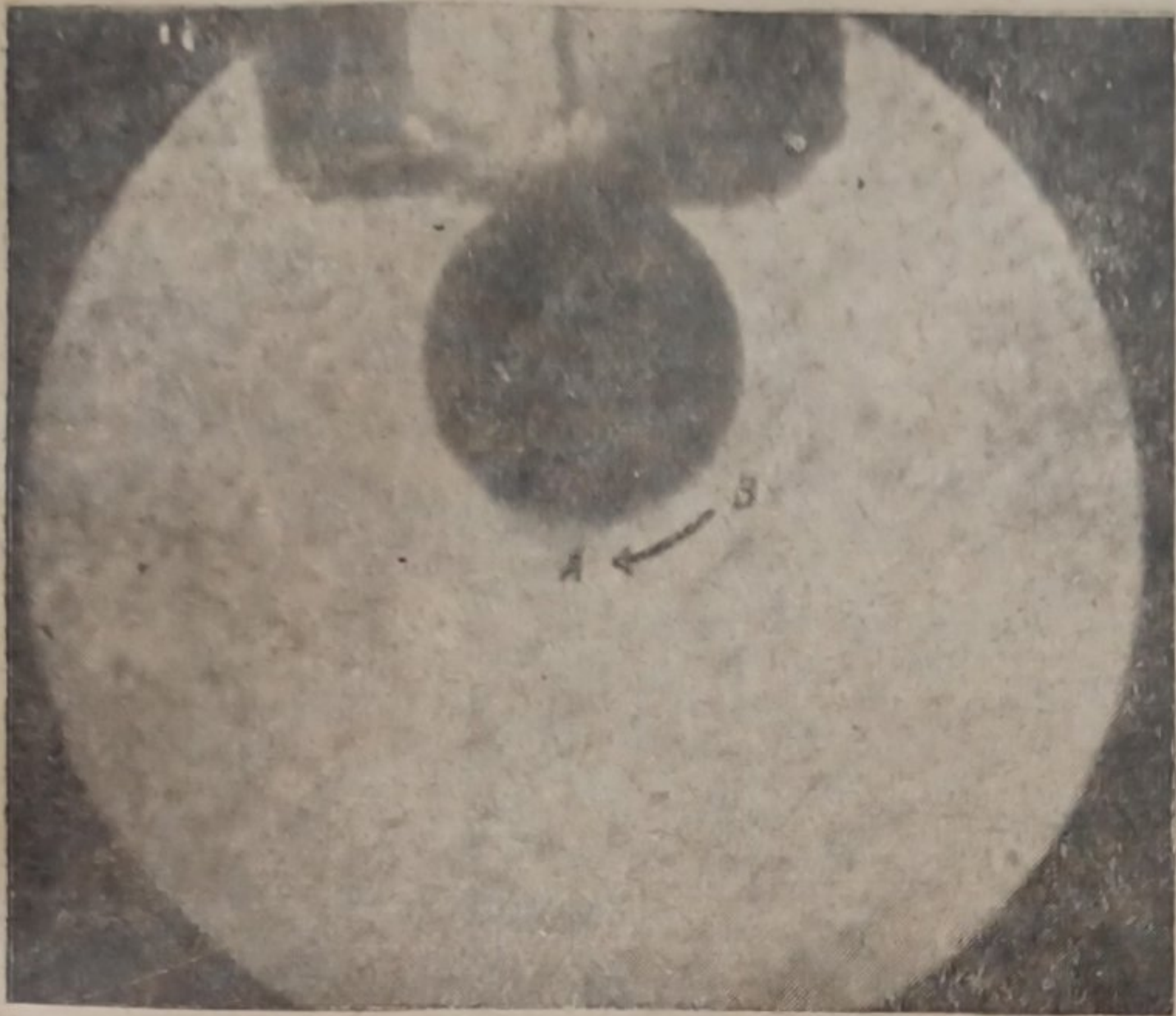


Рис. 1. Собственное вращение капли ртути при вытекании из капилляра

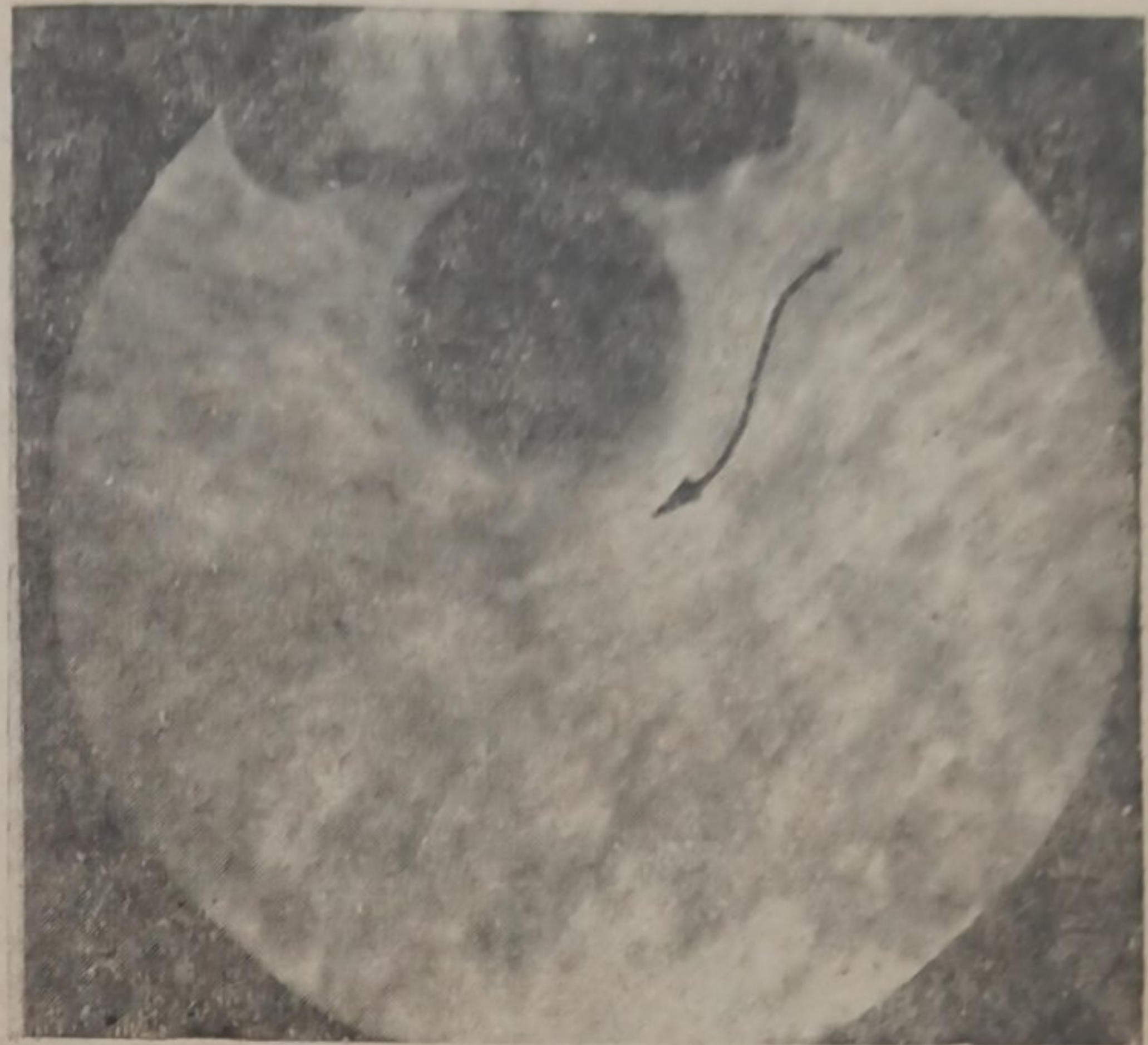


Рис. 2-а. Различные стадии развития движения, направленного вниз при увеличении наложенного напряжения

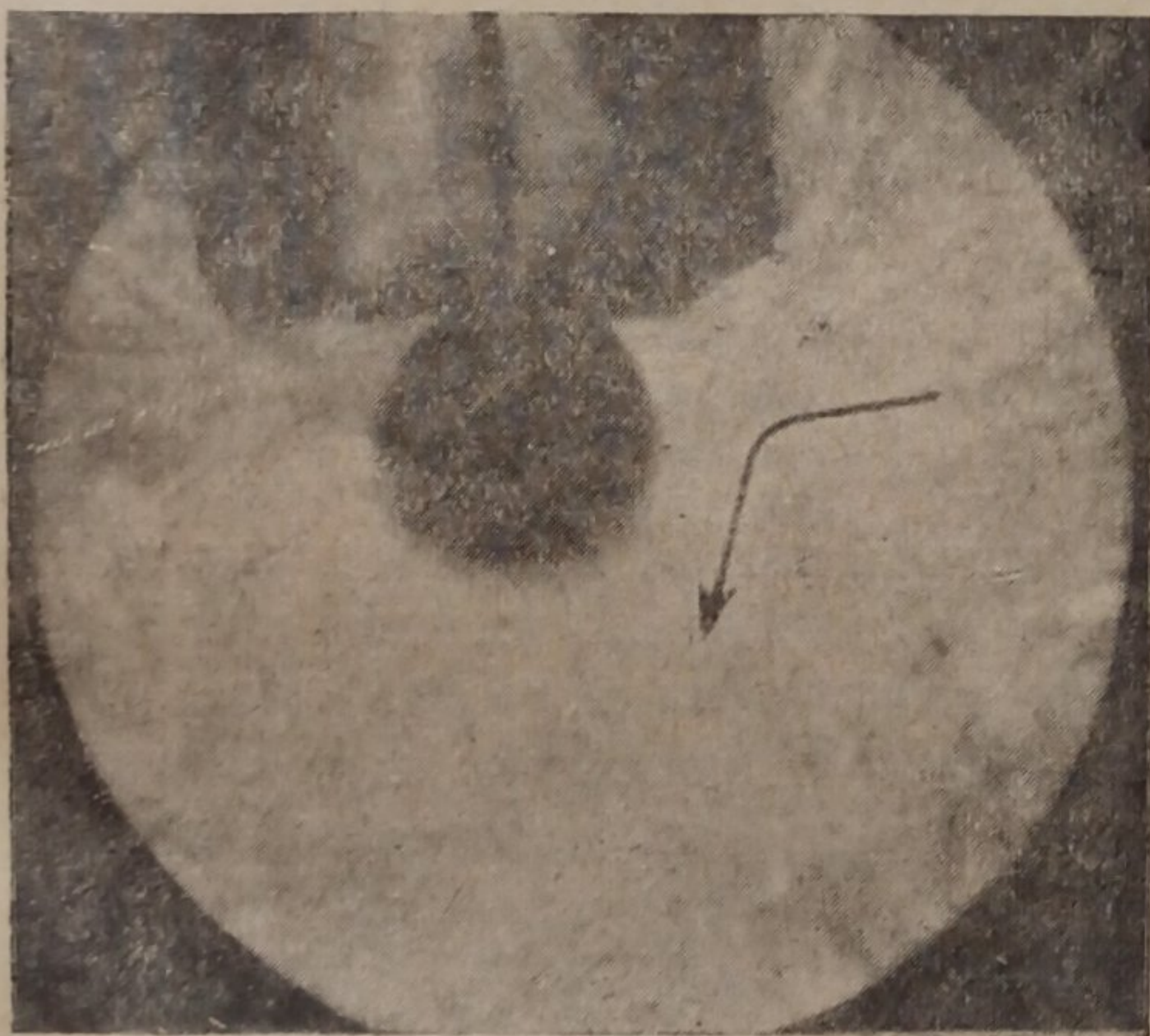


Рис. 2-б

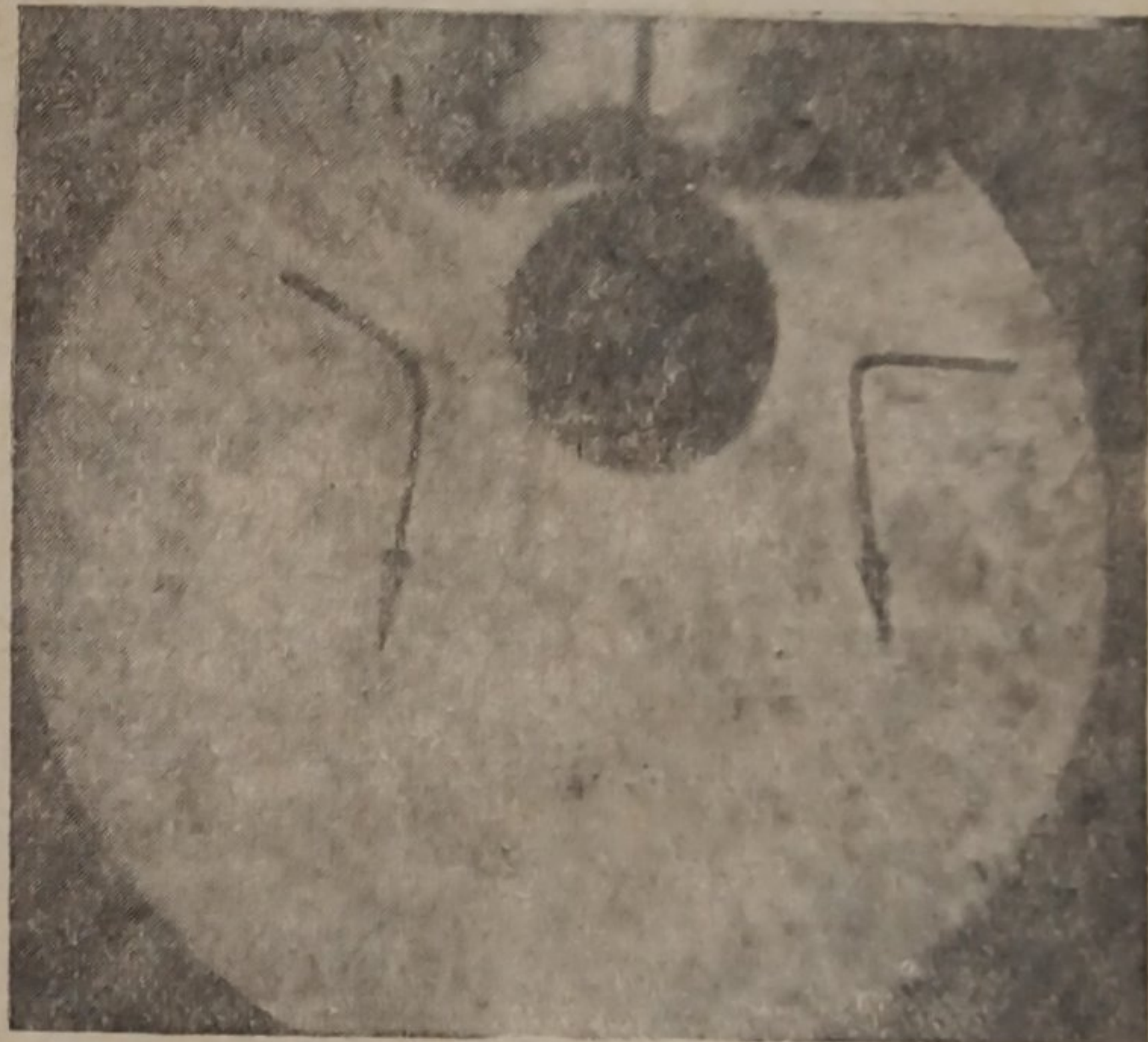


Рис. 2-с

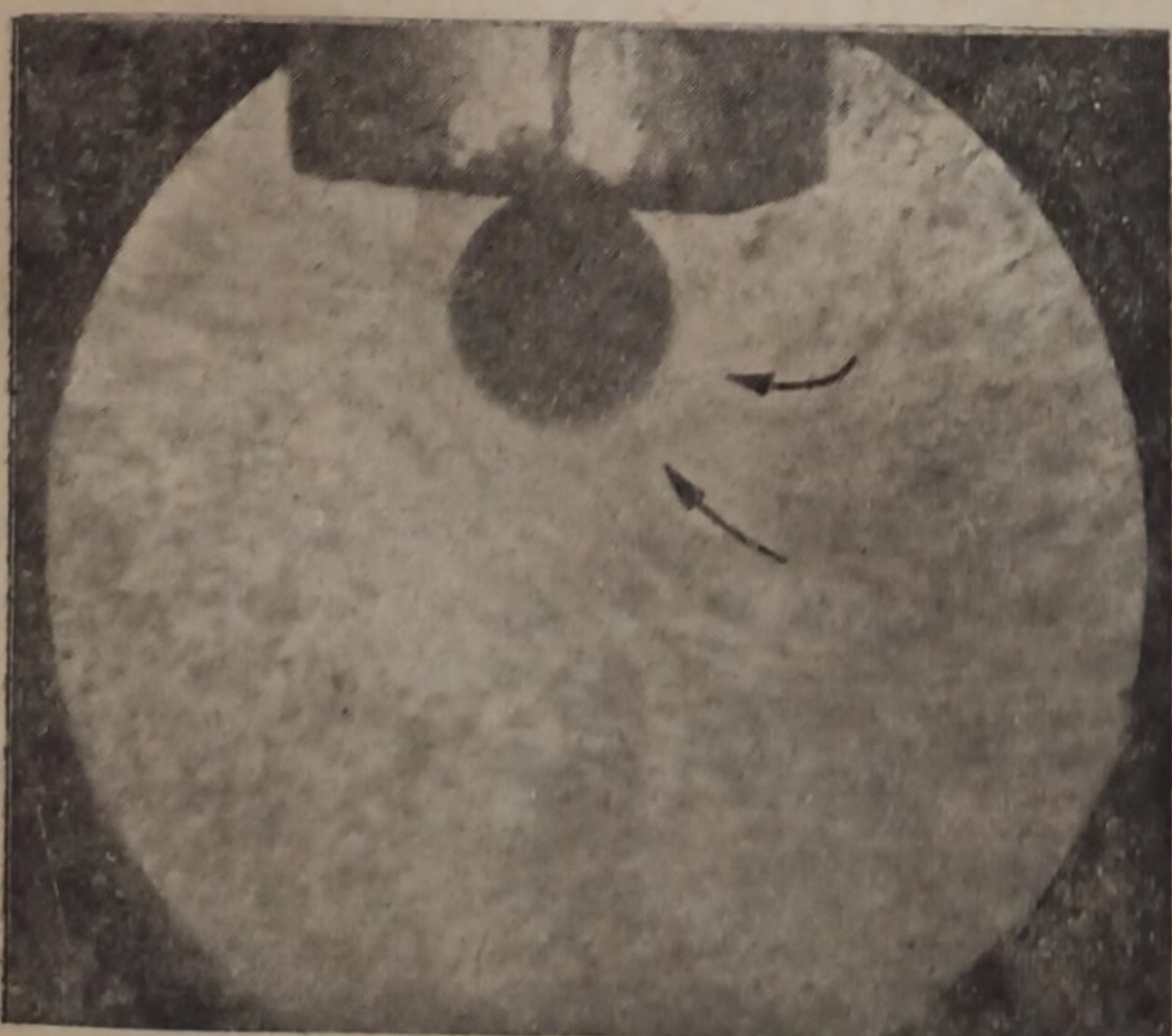


Рис. 3-а. Различные стадии развития движения, направленного вверх при увеличении наложенного напряжения

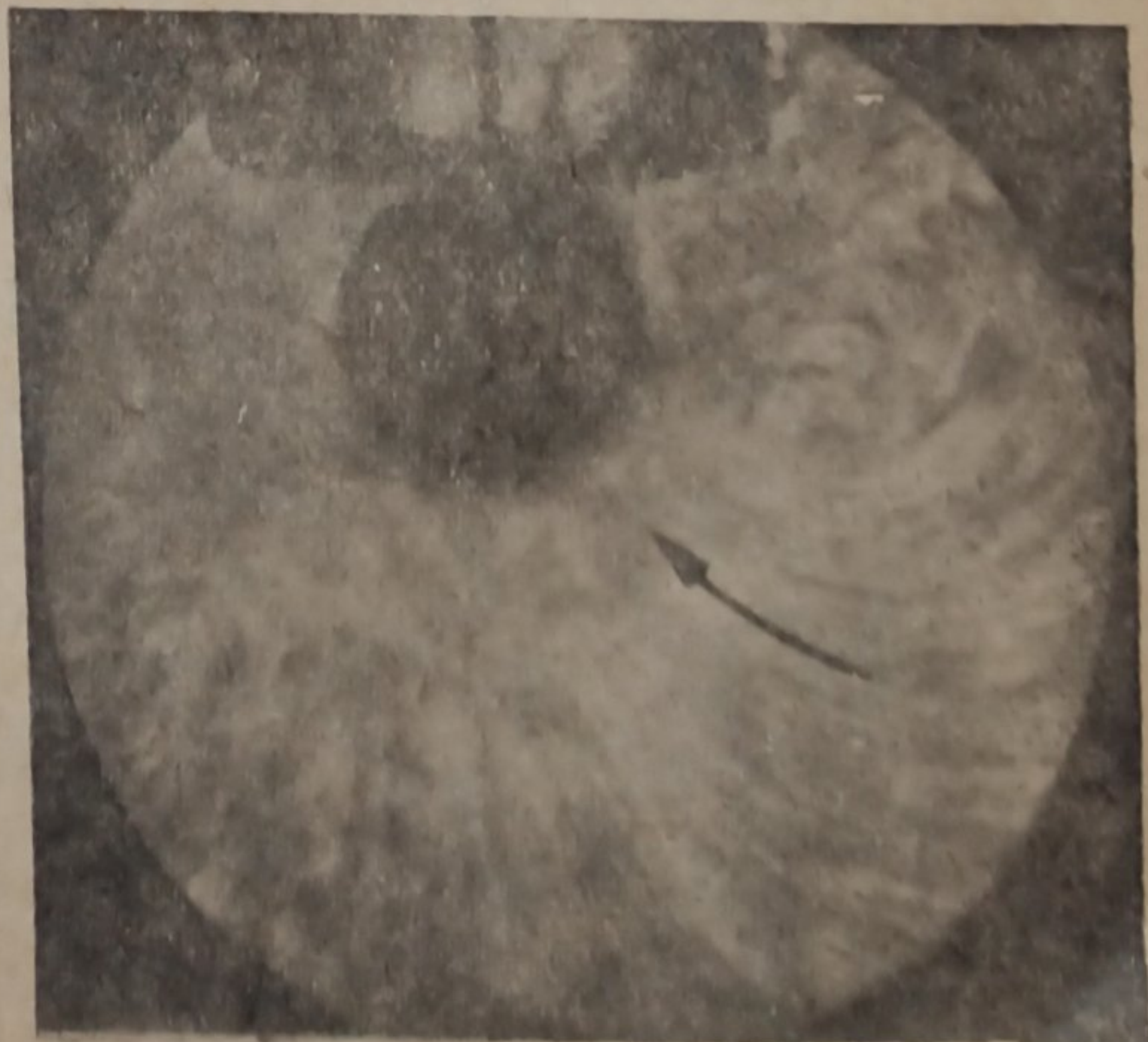


Рис. 3-б

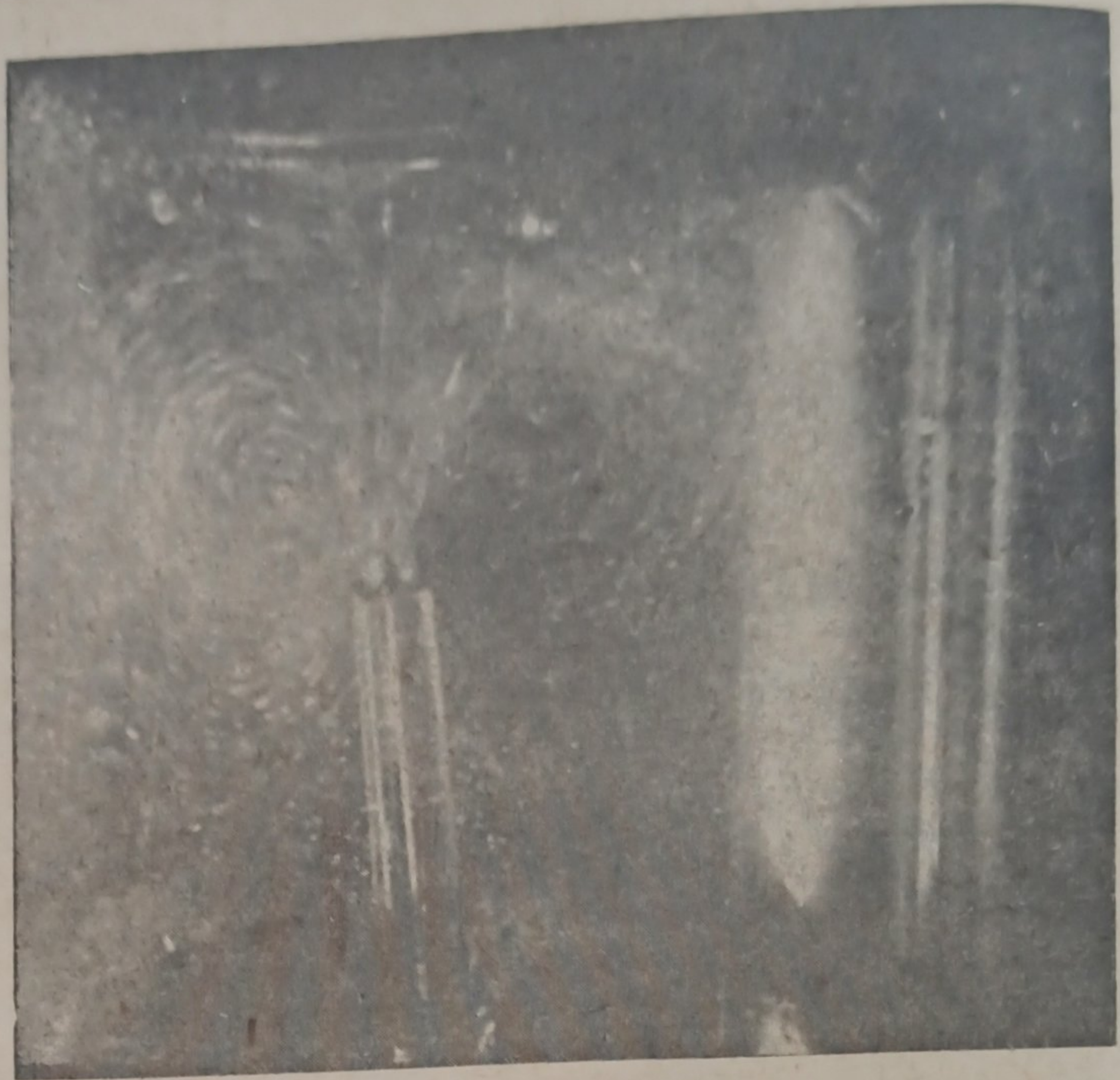


Рис. 4. Фотография движущегося электролита при боковом освещении для расчета скорости движения (увелич. в 4 раза). Экспозиция 0,5 сек.

движения (рис. 4). Например, для 0,001 *N* раствора KCl при потенциале электрода $-0,25$ В скорость движения непосредственно ниже капли равняется $0,25-0,45$ мм/сек. С увеличением напряжения скорость сильно увеличивается. При потенциале электрода $-0,50$ В скорость достигает $13,0-20,0$ мм/сек. Скорость собственного вращения капли — порядка 1 мм/сек.



Рис. 5. Схематическое изображение различных форм движений электролита

В настоящей работе в основном мы пользовались визуальным методом приблизительной оценки скоростей. Для большей наглядности полученный материал расположен в схемы (см. рис. 6, 7, 8, 9 и 10), в которых скорость условно выражена в виде вектора, а отдельные разновидности соответствующих движений обозначены буквами согласно схеме рис. 5.

Характер и интенсивность наблюдаемых движений в сильной степени зависят от концентрации электролита.

Обсуждение результатов

В разбавленных растворах, вследствие большого омического сопротивления, создается неравномерное распределение плотностей тока на разных точках катода, различно удаленных от анода. Сопротивление от анода до верхней части катода, лежащей на 0,5 мм дальше, чем нижняя часть, в первом приближении больше на $\frac{\rho \cdot 0,05}{S}$ ома, чем до нижней части (S — поверхность верхней части катода, ρ — удельное сопротивление). Если бы ток по поверхности катода распределялся равномерно, то падение потенциала в растворе от анода до верхней части катода было бы, следовательно, для 0,001 мол. KCl примерно на $\Delta V = \frac{362 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{0,03} = 0,48$ V больше, чем до нижней (при силе диффузионного тока $4 \cdot 10^{-6}$ A). При совершенно поляризуемом электроде различие в поляризации в верхней и нижней части электрода приблизительно равно ΔV . На неполяризуемом электроде в нижней части увеличится плотность тока соответственно меньшему сопротивлению раствора.

В зависимости от условий (будет ли электрод поляризуемым или нет) величина ΔV будет большей или меньшей, и это играет существенную роль при установлении движения.

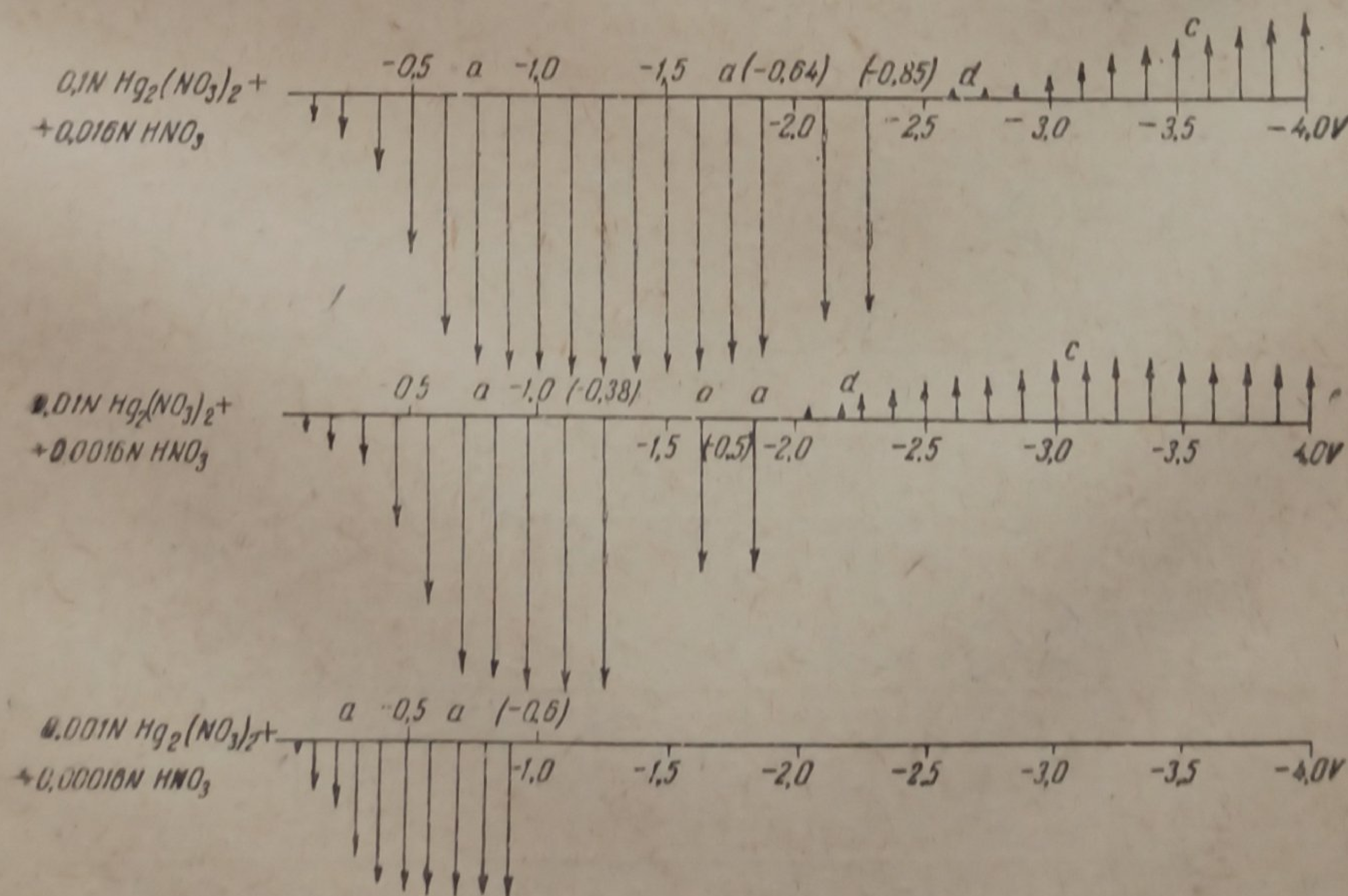


Рис. 6. Схема околокатодных движений растворов закиси ртути (в отсутствие кислорода). На оси абсцисс даны значения наложенного напряжения. Цифры, заключенные в скобки, обозначают потенциал электрода (то же и на рис. 7, 8, 9 и 10)

Движения вниз. В растворах, содержащих катионы, восстанавливающиеся при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой и не содержащих значительных количеств другого электролита, величина ΔV всегда будет велика.

В качестве примера рассмотрим раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, подкисленный азотной кислотой (см. схему рис 6). При малых концентрациях ΔV велико вследствие большого омического сопротивления раствора, при больших концентрациях — вследствие большой силы тока.

В результате неравномерного распределения силы тока низ капли быстрее поляризуется. Так как в этой области потенциалов поверхностное натяжение увеличивается с ростом потенциала, то поверхностное натяжение внизу капли становится большим, чем сверху, и создается некоторое движение вниз, так как движение происходит от мест с меньшим поверхностным натяжением к таковым с большим.

В результате начавшегося движения, раствор, содержащий ионы ртути, поступает сверху; капля деполяризуется сверху; разница потенциалов, а значит и поверхностного натяжения еще увеличивается, и движение вниз усиливается. Таким образом, оно „автокаталитически“ ускоряется.

На полярографической кривой „сила тока — напряжение“ начало саморазмешивания совпадает с возрастанием силы тока. Этот факт на первый взгляд противоречит теории Фрумкина, который считает, что явление максимума характерно для области неустойчивого потенциала, т. е. области тока насыщения или диффузионного. Однако это противоречие только кажущееся. На самом деле движения возникают на тех участках капли, потенциал которых достиг уже величины, при которой имеет место диффузионный ток. Образуется как бы местный ток насыщения, с которым и связано возникновение движения. В то же время средний потенциал капли, измеряемый на опыте, еще значительно ниже потенциала диффузионного тока.

Такие же движения, как и в случае восстановления ртути, наблюдаются в разбавленных растворах ионов меди и других легко восстанавливаемых веществ (см. схему рис. 7).

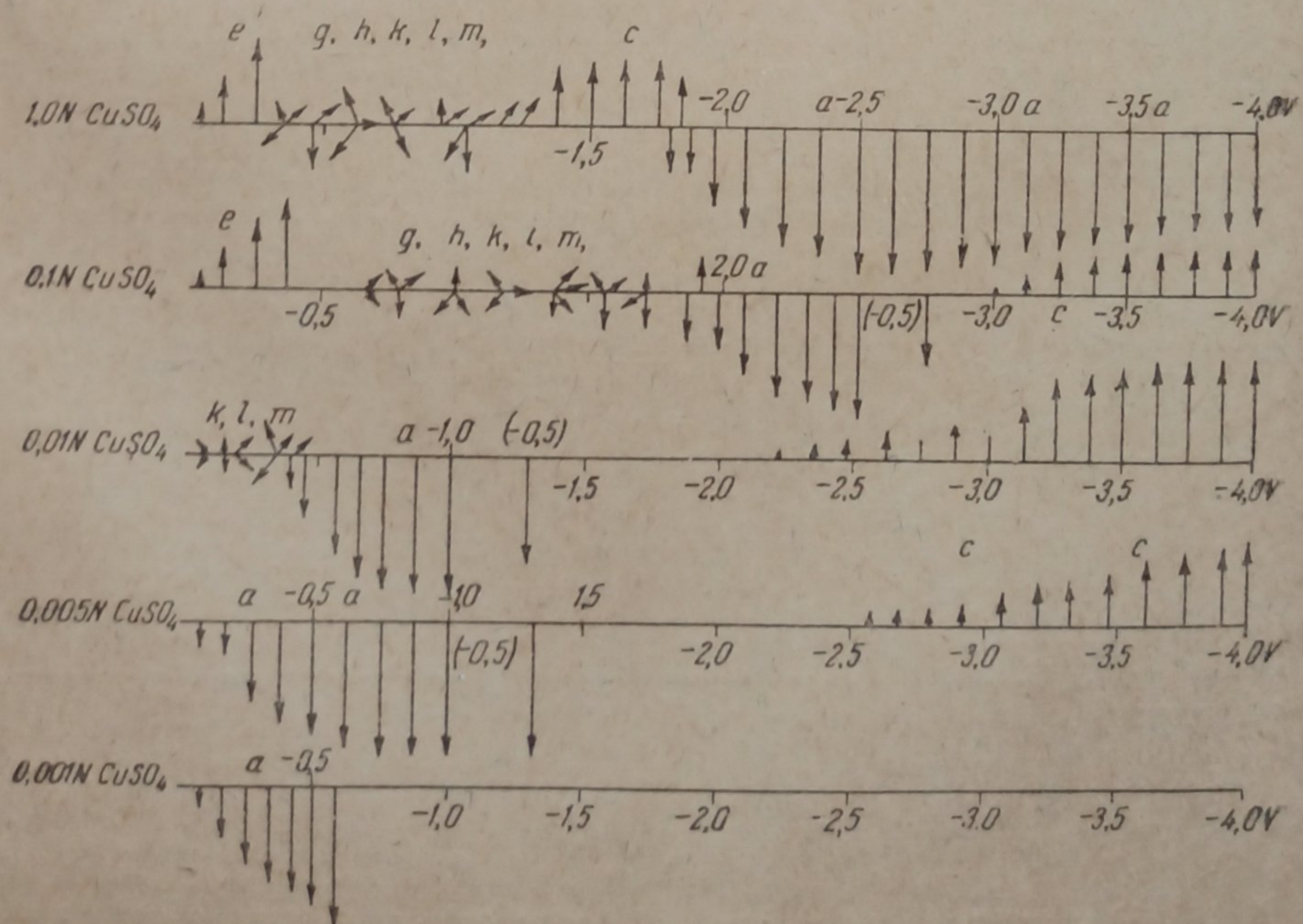


Рис. 7. Схема околокатодных движений растворов CuSO_4 (в отсутствии кислорода)

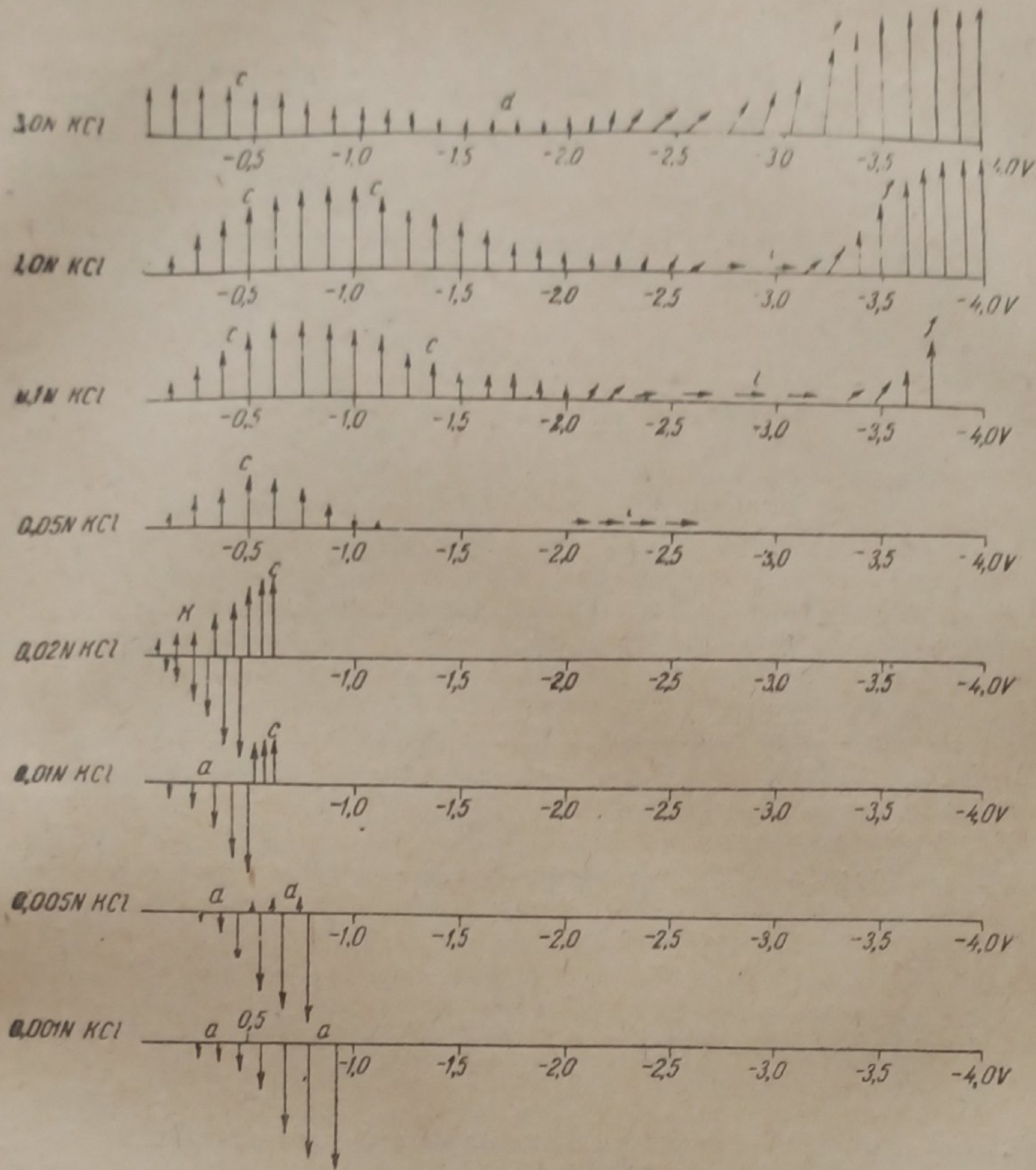


Рис. 8. Схема околоскатодных движений растворов KCl (в присутствии растворенного кислорода)

В более концентрированных растворах обычное течение процесса нарушается как вследствие образования на поверхности твердой фазы (иногда наблюдается выделение кристаллов, например, меди), так и вследствие концентрационной поляризации. В данном случае концентрационная поляризация вызывает местное увеличенное омическое сопротивление раствора. Все это ведет к тому, что движения становятся беспорядочными и делаются равномерными вниз лишь тогда, когда раствор уже значительно обеднился ионами.

В тех случаях, когда деполяризатор (Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , O_2 и т. п.) в небольшой концентрации присутствует совместно с каким-либо другим электролитом, не восстанавливаемым при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой (так называемым сопутствующим электролитом или фоном), может установиться движение вниз или вверх в зависимости от концентрации электролита.

При малых концентрациях фона наблюдается движение вниз, так же как и в отсутствии его. Начало саморазмешивания и в этом случае тоже совпадает с возрастанием силы тока на кривой „сила тока — напряже-

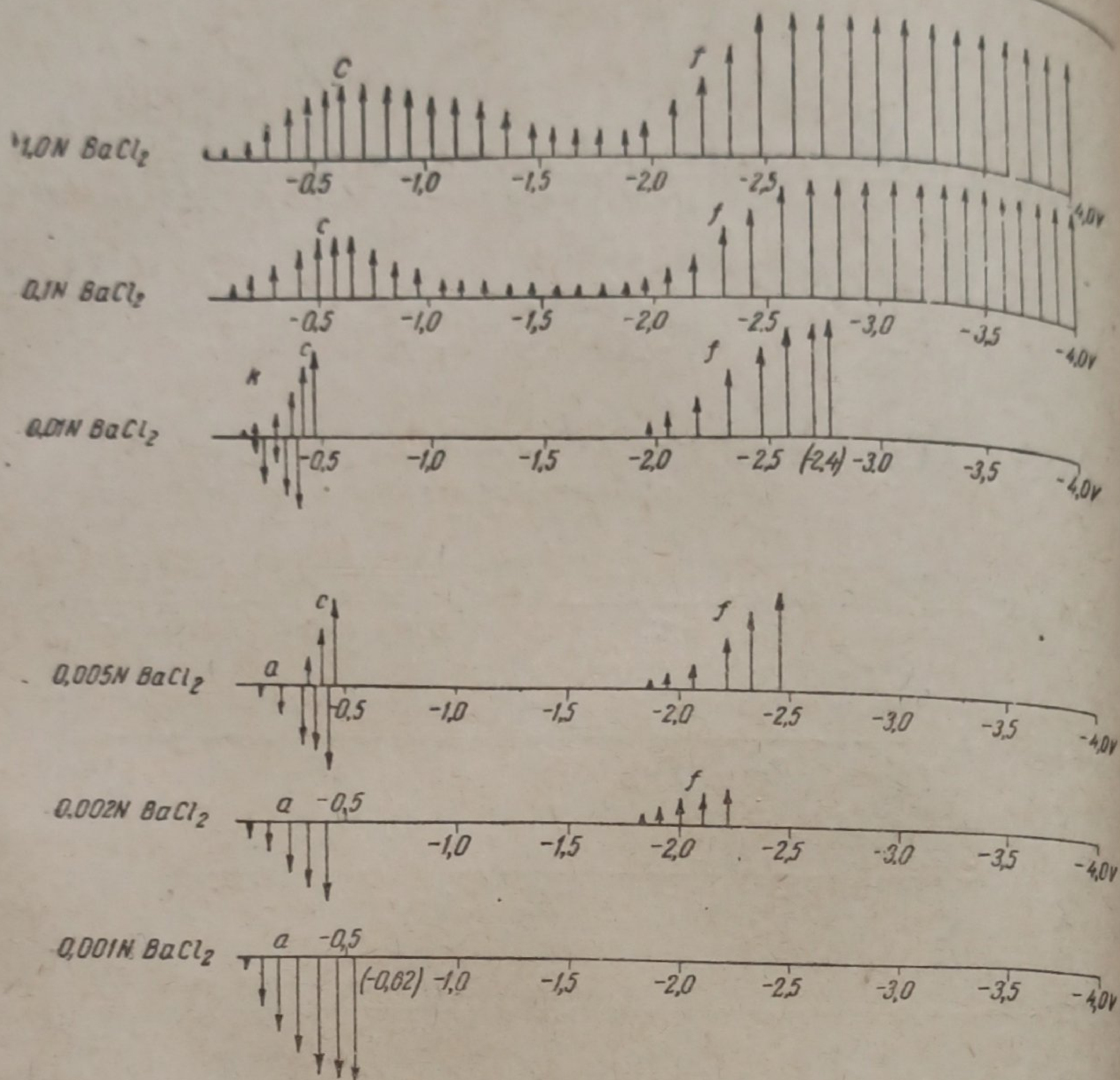


Рис. 9. Схема околочатодных движений растворов BaCl_2 (в присутствии растворенного кислорода)

ние". Как и в уже рассмотренных случаях, движение вниз наступает тогда, когда ΔV велико.

Как только один из факторов становится незначительным, например сопротивление раствора при увеличивающейся концентрации фона с 0,01 до 0,02 N, движение вниз начинает чередоваться на одной капле с движением вверх. Во время роста капли, пока она мала, падение потенциала в растворе мало (вследствие малого расстояния между верхом и низом капли). По мере увеличения капли оно начинает играть некоторую роль и перед отрывом капли наблюдается движение вниз. Особенно характерно в этом отношении поведение растворов кислорода (см. рис. 8, 9).

Остановка движений. Остановка движений, как это видно в табл. 1, происходит когда потенциал электрода достигает величин 0,5—0,6 V против нормального каломельного электрода.

Следует отметить, что в некоторых случаях (особенно в концентрированных растворах восстанавливающегося вещества) величина наложенного напряжения достигает значительной величины, например, в растворах $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — 0,9, —1,7 и —2,2 V для 0,001 N, 0,01 N и 0,1 N растворов соответственно, в то время как потенциал электрода только близок к —0,5, —0,6 V (см. схемы рис. 6 и 7). В 1 N CuSO_4 потенциал электрода только приближается к —0,6 V, хотя наложенное напряжение уже равно —3,9 V. Итак остановка движений во многих случаях происходит в области максимума электрокапиллярной кривой, и наши результаты в этой части подтверждают теорию Фрумкина и наблюдения Антвейлера.

Таблица 1

Потенциалы катода, при которых происходят остановки движений электролита (в растворах, не освобожденных от кислорода)

Движения ...	только вниз		вверх и вниз	
	0,001 N	0,005 N	0,01 N	0,02 N
Концентрация				
Электролит				
KCl	-0,69	-0,60	-0,56	-0,61
NaCl	—	—	-0,52	—
BaCl ₂	—	-0,52	-0,57	—
CaCl ₂	—	—	-0,54	—
SrCl ₂	-0,59	-0,52	-0,51	0,03 N -0,56
AlCl ₃	—	—	-0,56	—
LaCl ₃	-0,67	—	-0,56	—
K ₂ SO ₄	-0,50	—	-0,51	—
HCl	—	-0,53	-0,55	—
NaOH	—	-0,55	-0,58	—
Ba(OH) ₂	—	-0,55	-0,58	—
CuSO ₄	-0,53	—	-0,5	—
Hg ₂ (NO ₃) ₂	-0,6	—	-0,5	—

В области вблизи максимума электрокапиллярной кривой изменения потенциала связаны с незначительными изменениями поверхностного натяжения. Разницы поверхностного натяжения в разных точках электрода не образуется, и движение прекращается.

Движения вверх. В тех случаях, когда при потенциалах анодной ветви электрокапиллярной кривой отсутствуют условия значительного падения потенциала в растворе, т. е. когда расстояние различных точек от анода не играет роли, наблюдается движение вверх. Этот тип движений не наблюдался предыдущими исследователями.

Он наблюдается в растворах электролитов, не восстанавливающихся при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой, в отсутствие деполяризатора — при всех концентрациях (например, раствор KCl, освобожденный от кислорода, схема рис. 10) и в присутствии кислорода — при концентрации выше 0,03 N. Падение потенциала в растворе незначительно, в первом случае потому, что сила тока мала, во втором — потому, что сопротивление раствора мало.

Сначала наблюдается собственное вращение капли; при наложенном напряжении, близком к нулю, начинается выделение ионов ртути, присутствующих в растворе вследствие образования их на аноде. Хотя это выделение и создает диффузионный ток, но самоускорения могущего возникнуть движения не получается. Большая величина заряда двойного слоя, согласно теории Фрумкина, гасит движение. По мере увеличения потенциала величина заряда двойного слоя уменьшается.

При возрастании наложенного напряжения создаются условия деполяризации, главным образом, в нижней части капли. Движение из бокового (рис. 3a) переходит в направленное вверх (рис. 3b). Верхняя часть поверхности капли остается почти неподвижной и двигается только в соответствии с собственным движением капли.

Движения вверх в анодной части электрокапиллярной кривой труднее поддаются теоретической трактовке, чем описанные выше движения вниз.

Так же, как и при движениях, направленных вниз, в разбавленных растворах наблюдается остановка в области максимума электрокапиллярной кривой (см. табл. 2).

На полярографической кривой наблюдается снижение силы тока. На кривой „сила тока — напряжение“ обычно наблюдается закругленный максимум. В более концентрированных растворах остановки движений нет, а только уменьшение интенсивности. Тогда на протяжении всей полярографической кривой имеем не диффузионный ток, а ток максимума.

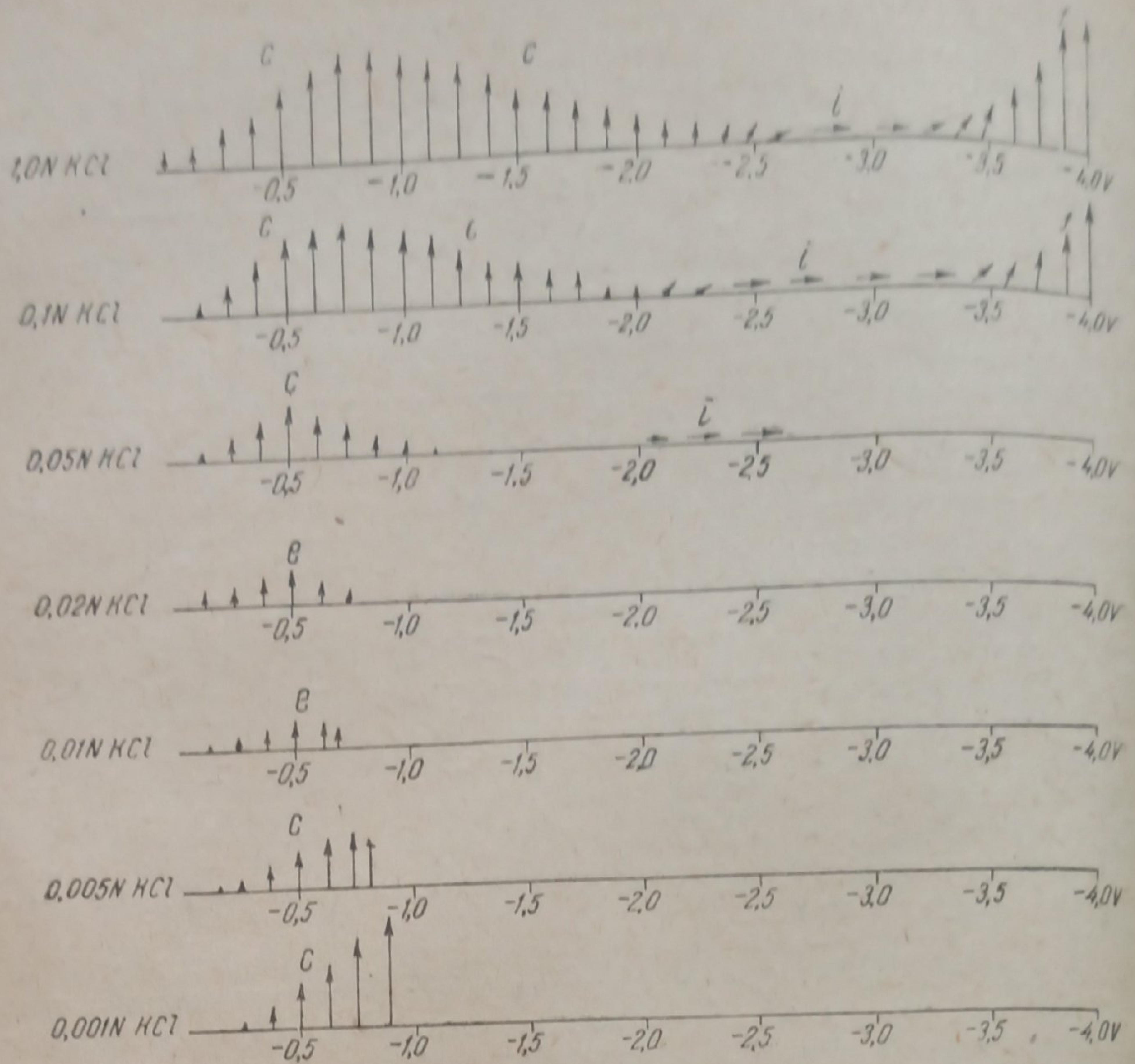


Рис. 10. Схема околоскатодных движений растворов KCl (в отсутствии растворенного кислорода)

Движения электролита при потенциалах, соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой. При дальнейшем увеличении налагаемого напряжения, когда потенциал электрода достигает потенциалов соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой и если величина ΔV значительна, опять устанавливается движение вверх. В этой области потенциалов поверхностное натяжение уменьшается с увеличением потенциала. Вверху капли поверхностное натяжение больше, чем внизу, и поэтому устанавливается движение направленное вверх (см. рис. 6 и 7). В растворах щелочных и щелочноземельных металлов вследствие выделения этих металлов сила тока делается очень большой и поэтому ΔV делается большой, и тогда возникают сильные движения вверх, типа *f* по схеме рис. 5.

Таблица 2

Остановка движений электролита вверх

Концентрация	0,001 N	0,005 N	0,01 N
Электролит			
KCl	-0,64	-0,62	-0,56
NaCl	-0,55	-0,56	-0,52
BaCl ₂	-0,60	-0,54	-0,56

На полярографической кривой начало этого движения тоже совпадает с подъемом кривой. Остановка движений при сильной катодной поляризации. При средних концентрациях целого ряда электролитов при

потенциалах электрода примерно $-2,2; -2,1$ V, (в зависимости от концентрации соли) наблюдается резкая остановка этих движений¹⁾.

На полярографической кривой при соответствующем наложенном напряжении имеется максимум и падение силы тока, вслед за которым немедленно начинается новый подъем кривой вследствие выделения водорода.

Остановку этих движений можно объяснить следующим образом. В области максимума силы тока, как было сказано выше, движение поддерживается усиленной поляризацией нижней части электрода.

При дальнейшем повышении наложенного напряжения на нижней части электрода достигается потенциал выделения водорода, и нижняя часть электрода делается неполяризуемой²⁾, в то время как верхняя часть электрода, не достигшая еще потенциала выделения водорода, продолжает еще поляризоваться. Разность потенциалов в разных частях капли уменьшается, движение поверхности ртути и приток деполяризатора ослабляются и, таким образом, перемешивание автокаталитически останавливается.

В концентрированных растворах остановки не наблюдается, так как потенциал электрода не достигает величины порядка $-2,2-2,1$ V, и выделение водорода не наступает.

Остановка движений вследствие образования геля. В некоторых случаях наблюдается полное прекращение движения, не только движения электролита, но и вращения капли ртути, вытекающей из капилляра. Эти остановки наблюдаются при различных потенциалах и не связаны с достижением максимума поверхностного натяжения (табл. 4) или началом следующего процесса деполяризации.

Такое явление наблюдается в растворах Fe^{+++} , Pb^{++} , Cd^{++} , Cr^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Al^{+++} , La^{+++} , Ce^{+++} и др. и не наблюдается в растворах солей щелочных или щелочноземельных металлов.

Полная остановка движений наблюдается при потенциалах, соответствующих подъему полярографической кривой, вследствие восстановления кислорода и иона водорода³⁾. В том и другом случае около катода накапливается избыток ионов OH, происходит подщелачивание раствора, что создает возможность образования гидроокисей металлов. И действительно, при визуальном наблюдении при боковом освещении иногда видно около капли облачко мути. В это время резко останавливается всякое движение, в том числе и собственное вращение капли, и капля достигает большей величины (табл. 5).

В сильно подщелоченном растворе Al или Pb остановка движения или вращения капли не наблюдается.

Таблица 3

Остановка движений электролита при сильной катодной поляризации

Электролит	Концентрация (N)	Потенциал, соответствующий остановке движений (V)
BaCl ₂ . . .	0,004	- 2,2
	0,005	- 2,2
	0,1	- 2,1
SrCl ₂ . . .	0,005	- 2,2
	0,01	- 2,2
	0,03	- 2,1
KCl . . .	0,05	- 2,1

1) Приведенные значения (табл. 3) исправлены на падение потенциала между поверхностью электрода и концом сифона вспомогательного электрода по формуле:

$$\Delta V = \frac{3\varrho}{4\pi} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \cdot I,$$

где r — радиус капли, x — расстояние до конца капилляра, ϱ — удельное сопротивление, I — сила тока.

2) Вследствие логарифмической зависимости перенапряжения от плотности тока.

3) В присутствии Co при $-1,32$ V начинается заметное выделение водорода, то же относится и к никелю.

Таблица 4

Остановка движений вследствие образования геля

Электролит	Концентрация	Потенциал остановки движения (V)	
		у данных (гелеобразующих) электролитов	у аналогичных электролитов, не образующих геля
Pb(NO ₃) ₂	1,0 N	-0,23	-0,6 CuSO ₄
	0,1 N	-0,28	-0,6 CuSO ₄
	0,01 N	-0,23	-0,6 CuSO ₄
CoCl ₂	1,0 мол.	-1,32	~ -2,1 В-Cl ₂
	0,01 мол.	-0,24	-0,6—2,5 BaCl ₂

Все эти аномальные остановки движений хорошо объясняются, если предположить образование структурного геля гидроксида у поверхности электрода. Гель, вызывая значительное трение, препятствует движению жидкости. Увеличение веса капли так же хорошо объясняется образованием мешочка из геля, поддерживающего каплю. Сильное подкисление или подщелачивание препятствует образованию геля.

Таблица 5

Вес капль ртути

Электролит	Концентрация (N)	Вес капли в мг	Наложенное напряжение (V)
KCl	0,001	7,2	-1,14
PbCl ₂	0,001	9,8	
KCl	1,0	2,9	-3,57
CoCl ₂	1,0	18,0	

При устранении причины, вызывающей образование геля, не должно наступать остановки движений. Например, гель свинца образуется при потенциале восстановления кислорода, и естественно ожидать, что если восстановления кислорода, вызывающего подщелачивание раствора, не будет, то не будет и образования геля. Действительно, в растворе свинца, освобожденных от кислорода, наблюдается довольно сильное равномерное движение вниз, останавливающееся при потенциале максимума электрокапиллярной кривой, т. е. при -0,6 V, а не при -0,23 V, остановки вращения капли, характерной для геля, здесь не наблюдается.

Интенсивность движений электролита наряду с концентрацией деполаризатора определяет высоту полярографической волны. Высота волны имеет большое значение в количественном полярографическом анализе. В следующей нашей работе мы постараемся показать количественное соотношение между интенсивностью движений электролита и высотой волны.

Выводы

1. Дана методика для наблюдения движений электролита у капельного электрода.
2. Описаны различные виды движений электролита.
3. Показано, что движения вниз, при потенциалах, соответствующих анодной ветви, и движения вверх при потенциалах, соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой, возможны вследствие неравномерной поляризации капли при условии, когда в растворе может создаваться значительное падение потенциала.

4. Остановка движений, направленных вниз, происходит при достижении потенциала электрода, соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой.

5. Остановка движений, направленных вверх (при потенциалах катодной ветви электрокапиллярной кривой), имеет место при потенциале $-2,1; -2,2$ V и объясняется начинающимся выделением водорода.

6. В отсутствие значительного падения потенциала в растворе наблюдаются сравнительно слабые движения вверх при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой.

7. В ряде случаев (в растворе Fe^{+++} , Pb^{++} , Cd^{+++} , Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Al^{+++} , La^{+++} , Ce^{+++} и т. п.) причиной остановки движений электролита является образование геля гидроокиси металла. Остановка происходит либо при потенциале ионизации (деполяризации) кислорода, либо при потенциале выделения водорода.

8. В случаях, когда движение не прекращается, наблюдается так называемый ток максимума.

Москва
Институт по удобрениям и инсектофунгицидам
Лаборатория контроля производства

Поступило в редакцию
3 мая 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin u. B. Bruns, Acta Physicochimica URSS, 1, 2, 232, 1934.
2. M. Stackelberg, H. Antweiler u. Kieselbach-Bonn, Z. Elektrochem., 44, 9, 663, 1938.
3. B. Bruns, A. Frumkin, S. Iofa, L. Vanjukova u. S. Solotarewskaia, Acta Physicochimica URSS, 9, 2, 1938.
4. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 11, 831, 1938.
5. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 12, 888, 1938.
6. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 10, 719, 1938.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ РТУТИ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

II,¹⁾ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

А. М. Муртазаев

Электрокапиллярные кривые в неводных растворителях изучены очень мало. Для некоторых неводных растворителей они были получены А. Н. Фрумкиным²⁾. Трудность электрокапиллярных измерений в неводных растворителях связана с плохой растворимостью в них электролитов. Жидкий аммиак как растворитель представляет в этом отношении исключение, так как в нем хорошо растворимы многие неорганические вещества. Кроме того, несмотря на то, что диэлектрическая постоянная жидкого аммиака в 4 раза меньше, чем диэлектрическая постоянная воды, электропроводность растворов в жидком аммиаке в ряде случаев достигает даже более высоких значений, чем электропроводность тех же солей в водных растворах, что объясняется большей подвижностью ионов, связанной с очень малой вязкостью жидкого аммиака. Это обстоятельство тоже сильно отличает жидкий аммиак от многих других неводных растворителей, для изучения же электрокапиллярных кривых с некоторыми органическими веществами жидкий аммиак даже представляет некоторое преимущество перед водой.

Как известно, некоторые вещества, например, углеводороды жирного и ароматического ряда, хорошо растворимы в аммиаке и мало растворимы в воде.

Первой задачей, стоящей перед нами, была разработка удовлетворительной методики измерения в жидком аммиаке. В виду того, что растворимость многих органических и неорганических веществ в жидком аммиаке с понижением температуры сильно падает, мы задались целью сконструировать прибор для измерения при температурах близких к комнатной³⁾.

Благодаря большой упругости паров жидкого аммиака при комнатной температуре (6—7 атм) прибор для измерения должен быть абсолютно герметичным. Во время измерения не должно происходить испарения аммиака в сосуде и изменения давления. Всем этим требованиям отвечает сконструированный нами прибор (видоизмененный электрометр Липпмана), имеющий следующий вид (рис. 1).

Сосуд *H* из иенского стекла состоит из двух пробирок емкостью в 10—12 см каждая, соединенных между собой П-образной трубкой с плотным стеклянным фильтром посредине. К обеим пробиркам сосуда *H* прикреплялись при помощи сплава Вуда головки из хромоникелевой нержавеющей стали (все металлические части прибора сделаны из хромоникелевой стали) с резьбой, чтобы на них можно было навинчивать колпачки. Правая пробирка служила для наполнения исследуемым раст-

1) 1-я часть работы напечатана в Журнале физич. химии, 13, 350, 1939.

2) А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные кривые и электродные потенциалы. Одесса, 1919.

3) При конструировании прибора большую помощь оказала нам Лаборатория сжиженных газов Физико-химического института им. Л. Я. Карпова. Схема прибора в основном была предложена сотрудником этой лаборатории А. И. Шатенштейном, которому приносим большую благодарность.

вором, а левая — для неполяризуемого электрода. В качестве неполяризуемого электрода во всех опытах мы пользовались ртутью в 1 N растворе NH_4NO_3 в жидком аммиаке. Потенциал такого электрода вполне устанавливался по истечении нескольких часов после конденсации аммиака в сосуд. Наполнение обеих пробирок сосуда H раствором производилось следующим образом. Сперва в обе пробирки сосуда отвешивалась навеска NH_4NO_3 , который служил в качестве основного электролита во всех измерениях. В левую пробирку помещалось еще необходимое количество ртути. После этого в обе пробирки сосуда H конденсировался до определенной метки аммиак, просушенный предварительно металлическим натрием. После растворения соли перемешиванием электромагнитной мешалкой прибор оставлялся на сутки для установления потенциала неполяризуемого ртутного электрода. По истечении суток сосуд охлаждался погружением в холодильную смесь (смесь углекислоты с ацетоном), вывинчивался колпачок из правой пробирки и ввинчивалась верхняя часть прибора. После проверки герметичности сосуд H погружался в лед и начинались измерения (все измерения производились при 0°). Само измерение производится следующим образом. Шток A соединен с поршнем, который ходит по цилиндру C , наполненному, как и трубка, перегнанной ртутью. Изменение уровня ртути в трубке A достигается поворачиванием штока A . Медные капиллярные трубки G_1, G_2 служат для уравнивания давления во всей системе. Ловушка L была поставлена на случай конденсации загрязненного раствором меди аммиака из верхней части капилляра G_1 .

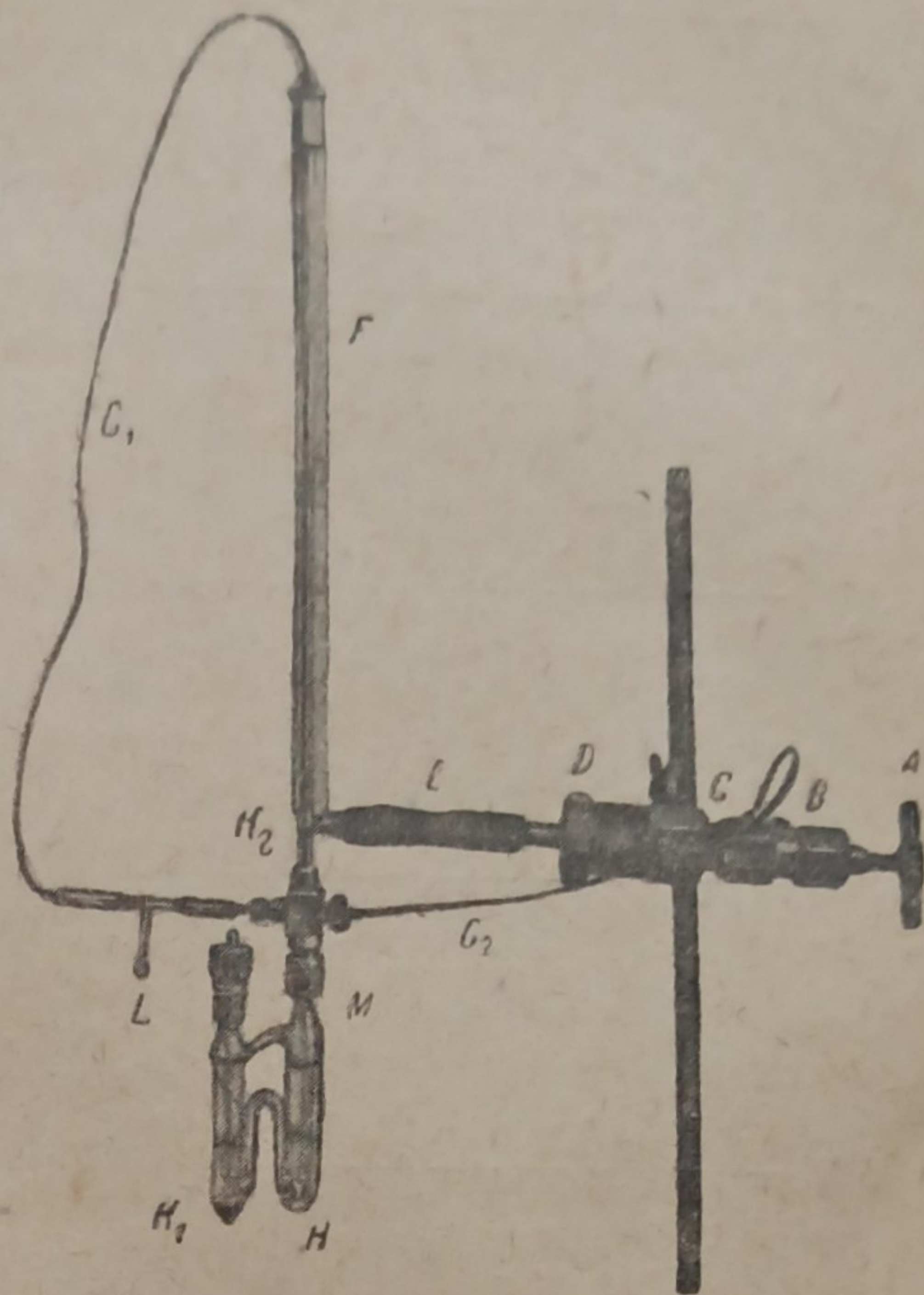


Рис. 1. A — шток; B — сальник; C — цилиндр, наполненный ртутью; D — крышка; E — вакуумный каучук; F — стеклянная трубка; G_1, G_2 — медные капиллярные трубки; L — ловушка; H — сосуд с жидким аммиаком; K_1, K_2 — платиновые контакты, M — капилляр

Были измерены электрокапиллярные кривые в следующих растворах: 1N NH_4NO_3 ; 1N $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,5N \text{NaCl}$; 1N $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,5N \text{NaBr}$; 1N $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1N \text{KJ}$. Полученные кривые представлены на рис. 2, на котором, как и на следующем рис. 3 (кривые в водном растворе), σ — поверхностное натяжение в динах/см; φ — катодная поляризация в вольтах против ртутного электрода в нормальном растворе NH_4NO_3 в NH_3 .

Измерить при более катодных поляризациях, чем 1,6 V, не удалось из-за прилипания ртути к стенке капилляра. Повидимому, это явление объясняется разрядом на катоде иона NH_4 при этих поляризациях и образованием амальгамы аммония. Не удалось измерить и при более анодных поляризациях чем $+0,2 \text{ V}$, что очевидно объясняется окислением ртути при этих поляризациях. Все остальные значения измерялись очень хорошо и давали вполне удовлетворительную воспроизводимость.

Для сравнения нами были измерены электрокапиллярные кривые с этими же веществами при тех же концентрациях и при той же температуре в водном растворе. Полученные кривые представлены на рис. 3.

На основании полученных значений σ для 1 N раствора NH_4NO_3 была вычислена емкость двойного электрического слоя в жидком аммиаке по методу наименьших квадратов, по уравнению:

$$\sigma = A + B\varphi - \frac{1}{2} C\varphi^2;$$

где C — емкость двойного электрического слоя. При вычислении C за начало нисходящей ветви принималось значение σ , соответствующее

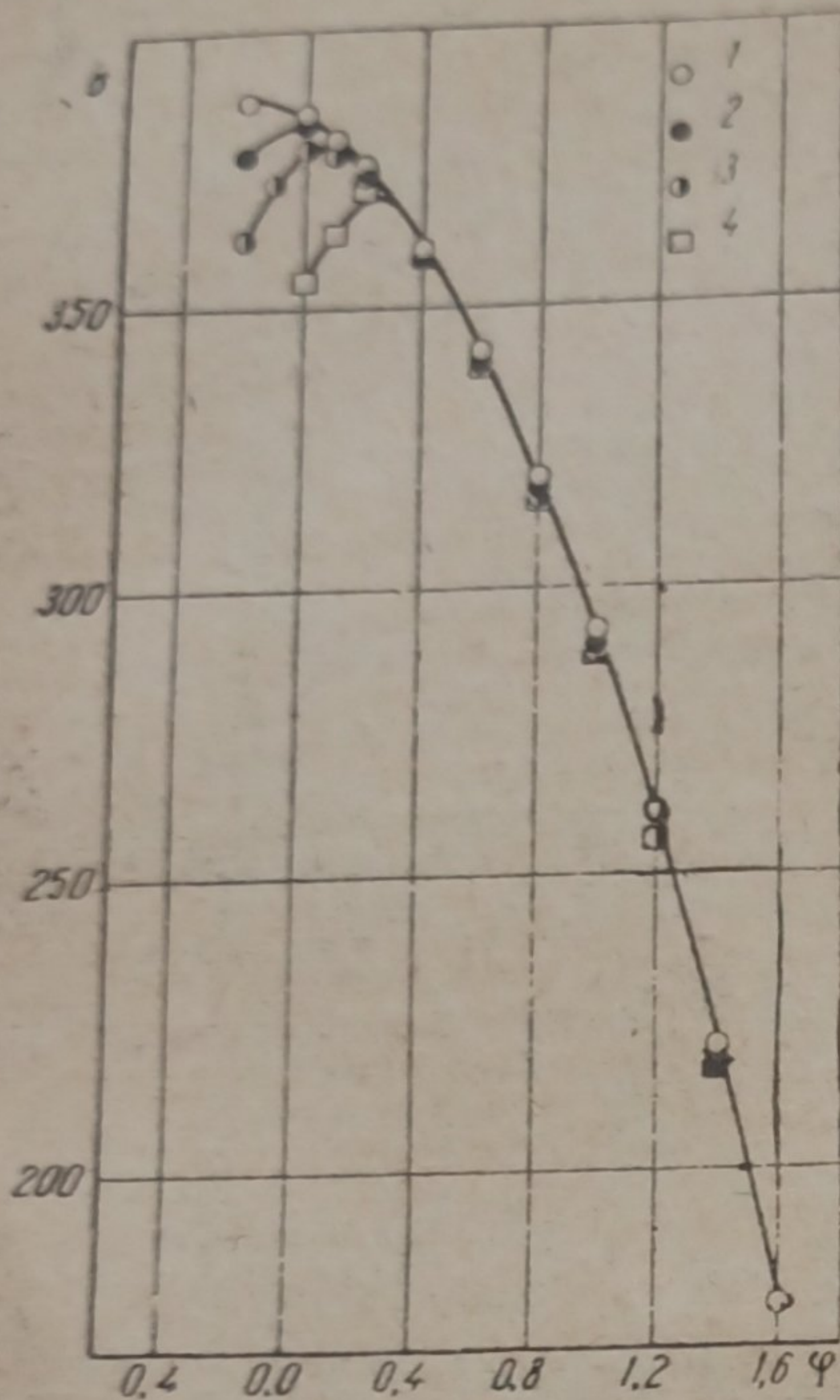


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые ртути в жидком аммиаке. 1 — 1N NH₄NO₃; 2 — 1N NH₄NO₃ + 0,5N NaCl; 3 — 1N NH₄NO₃ + 0,5N NaBr; 4 — 1N NH₄NO₃ — 1N KJ

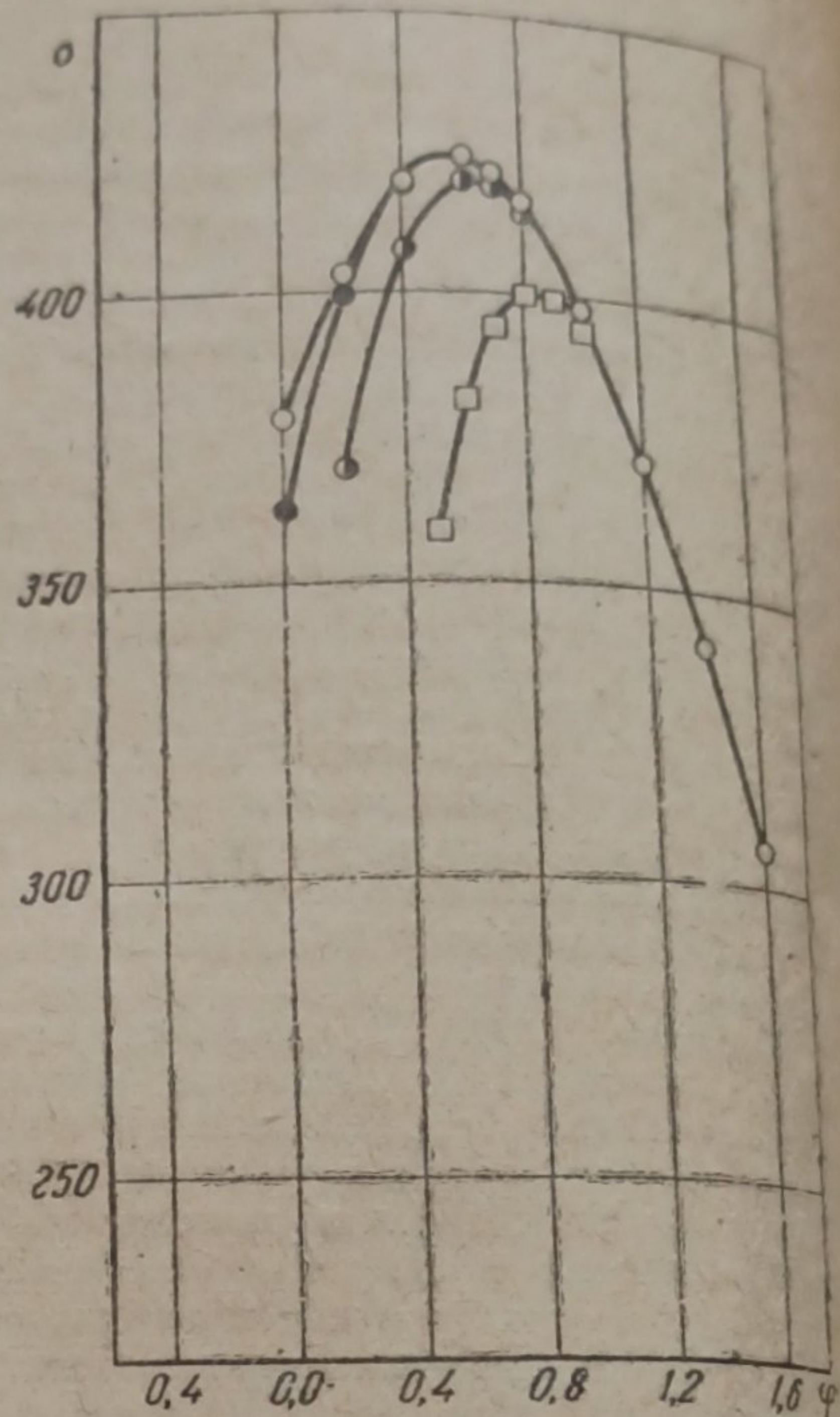


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые ртути в водном растворе. Обозначения те же, что на рис. 2

значению $\varphi = -0,1$ V. Вычисленная таким образом емкость двойного электрического слоя на ртути в 1 N растворе NH₄NO₃ в жидком аммиаке оказалась равной 11 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Это значение отличается от емкости на ртути в водном растворе (17—18 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), что, несомненно, связано с меньшей диэлектрической постоянной аммиака по сравнению с водой¹⁾.

Не зная точного положения максимума в 1N NH₄NO₃ в аммиачном растворе, нельзя точно определить сдвиг максимума²⁾ $\Delta\varphi$ и понижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ ³⁾, вызываемые исследованными нами капиллярно-активными анионами. Тем не менее, представляет интерес провести хотя бы приблизительное сравнение с соответствующими величинами для водных растворов, приняв, что максимум в аммиачном растворе для NH₄NO₃ лежит при $+0,2$ V.

Из таблицы видно, что сдвиг максимума и понижение поверхностного натяжения в аммиачном растворе для всех исследованных веществ (за

Вещество	$\Delta\varphi_{\text{NH}_3}$	$\Delta\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta\sigma_{\text{NH}_3}$	$\Delta\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$
NaCl 0,5 N	0,15	0,02	4,14	0,29
NaBr 0,5 N	0,30	0,11	8,38	4,56
KJ 1 N	0,43	0,30	15,60	24,13

1) А. Н. Фрумкин, электрокапиллярные кривые и электродные потенциалы, 187, Одесса, 1919.

2) Разница между положением максимума в растворе NH₄NO₃ и в данном растворе.

3) Разница между значением σ_{max} для NH₄NO₃ и σ_{max} в данном растворе.

исключением $\Delta\sigma$ для КД) значительно больше, чем в воде, что, вероятно, объясняется меньшей сольватацией аниона в аммиаке, чем в воде.

Аналогичный эффект сдвига максимума был найден А. Н. Фрумкин¹⁾ для растворов в ацетоне и пиридине¹⁾.

В заключение приношу искреннюю благодарность А. В. Городецкой за ценные советы и указания при выполнении этой работы.

Выводы

1. Разработана методика измерения электрокапиллярной кривой в жидком аммиаке при обыкновенной температуре.

2. Измерено поверхностное натяжение ртути в жидком аммиаке, которое оказалось значительно ниже, чем в воде.

3. Вычислена емкость двойного электрического слоя ртути в 1 л растворе NH_4NO_3 в жидком аммиаке, которая оказалась равной $11 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

4. Получены электрокапиллярные кривые ртути в жидком аммиаке в присутствии капиллярно-активных неограниченных электролитов.

Ташкент
Среднеазиатский государственный
университет
Кафедра физической химии

Поступило в редакцию
3 мая 1939 г.

¹⁾ А. Н. Фрумкин, электрокапиллярные кривые и электродные потенциалы, 182, Одесса, 1919.