

Др. П. Герасименко.

Поляризація сталих ртутьних електрод в розчинах ртутьних солей.

(Досліди спільні зі студ. Старогорським.)

В попередній праці К. Танчаківський¹⁾ описує цікаві досліди максимів току на кривих ток-вольтаж, що він спостерігав при електролізі розчинів ртутьних солей при помочи капкової катоди Нейговск'ого. Шукаючи причин цього незвичайного явища, я перевів досліди з поляризацією ртутьних електрод в інших умовах, а саме з непорушними електродами. При електролізі з капковою ртутьною катодою не можна безпосередньо міряти потенціал катоди. Капкова катода має дуже малу поверхню і при компенсації її потенціалу (Poggendorf-івська метода) дуже легко поляризується. (Безпосередньо можна булоби потенціал такої малої електроди лише безтоковою методою при помочи абсолютного Томсонівського гальванометру, але такі поміри тяжкі і вимагають накладної апаратури). Щоби уникнути поляризації електрод при компенсаційній методі автор цієї праці ужив катоди з більшою і непорушною поверхнею.

При цих дослідах найдено нові факти, важні для теорії максимів тока на кривих розкладового напруження. На основі нижче поданих дослідів можна правильніше висвітлити недавні експерименти Mc Aulay'я та Bowden'a²⁾. (Про це мова далі).

Експериментальна часть.

Електроліза розчину нітрату ртуті ($HgNO_3$) провадилась в склянці (див. рис. 1.) обсягу 300 см³. На дні посуду було налито ртуть, що служила анодою (А); поверхня аноди була прибр. 70 см². Ртутьна катода (К) з поверхнею 1 см² находилась в невеликій скляній ложці. Для міряння потенціалів катоди ужито Haber-Luggin-івської капіляри (Г), яка була наповнена тим самим розчином, що й в електролітичній посуді. Капілярний кінець

¹⁾ Vid. попередний артикул.

²⁾ Mc Aulay and Bowden, Proc. Roy. Soc. London, 110, May, 1926.

цієї рурки поміщено дуже близько до поверхні катода, так що цей кінець практично зустрічав свій зеркальний образ на поверхні ртуті. Другий кінець рурки, затканий фільтрувальним папером, сполучено через розчин азотної кислоти з нормальною каломелевою електродою (H). При дослідах виявилось необхідним перемішувати розчин над катодою. Скляна мішалка (вітрячок) приводилась у рух електромотором; вітрячок робив 1400 оборотів за мінуту. Крила мішалки находились 3—4 міліметри над поверхнею катода.

Висліди pomірів подано на діаграмах. Наводимо тут тільки одну характеристичну таблицю, щоби не забирати багато місця.

Діаграм (рис. 2) представляє криві ток-прикладений вольтаж. Ці криві, подібні до кривих Танчаківського, були одержані при сильному перемішуванні розчину. Криві з розчинів з малою концентрацією азотної кислоти (кр. 1 і 2) не виказують максіма аж до 2 вольтів і ток на них є порівнюючи менший ніж на дальших кривих. Останнє спричинене малою електропроводністю цих розчинів, бо в наслідок великого опору R , спад потенціалу в розчині (iR) є великий. Тому також катода не може досягти потенціалу, при котрому настає спад току. (Спад току можна одержати прикладенням більшого вольтажу ніж два волти; на рисунку це не вказано).

Розчини з більшою концентрацією азотної кислоти (від 0.095 n , крива 3) дають максимум і спад току. Дальші придавання азотної кислоти „пригноблюють“ максимум току.

Як що почати електролізу від зера до більшого вольтажу, а потім поступати навпаки, то криві і при сильному перемішуванні розчину вказують гістерезу току: ток при зворотному поступі зростає до максіма при меншому зовнішньому вольтажі. (Далі будемо коротко означати поступ електролізу від зера до більшого вольтажу як простий поступ, а спостерігання електролізу від більшого вольтажу до меншого, — як зворотний поступ). Особливо велика гістереза спостерігається на кривих тоді, коли розчин не перемішується (див. рис. 3). В цьому випадку ток зовсім не зростає при зворотньому поступі, а тягло йде по низшій кривій.

Як що зменшити вольтаж від C до B' (див. рис. 3), то ток при електролізі без перемішування, як зазначено, зостається на низчій кривій. Але вистарчить торкнутися поверхні ртуті на катоді скляним прутом, як ток раптом зростає до максіма. В області потенціалів між B і C такого зросту порушенням поверхні ртуті не можна. Цей дослід вияснює причину різниці між кри-

вими, одержаними зворотнім поступом при перемішуванні і без перемішування розчину. При сильному перемішуванні є більше шанс порушити поверхневу верству на катоді і тому тут ток зростає до максіма хоч з деякою гістерезою при зворотньому поступі.

З помірив катодних потенціалів при електролізі одержано наступні вислідки. Для того, щоби викликати спад току, катода має досягнути певного потенціалу, характеристичного для даного складу розчину. Ртутьна катода не поляризується тільки зпочатку електролізи, потім потенціал її міняється тягло аж до максіма току, де разом зі спадом току потенціал катода скоком міняється на значно негатиwнiшу величину. (Див. діаграм ч. 4 і таблицю 1).

Таблиця 1.

Розчин 0,01 *n* $HgNO_3$ + 0,095 *n* HNO_3 .

Applied e. m. f. Зовнішній вольтаж	Current $\times 10^3$ amp. Тік	Kathode potential Катодний потенціал	Applied e. m. f. Зовнішній вольтаж	Current $\times 10^3$ amp. Тік	Kathode potential Катодний потенціал
Розчин перемішувано:			Розчин перемішувано:		
0 v.	0	+ 427 mv	0 v.	0	+ 427 mv
0.20	12	+ 344	0.20	10.5	+ 328
0.40	20.1	+ 213	0.40	18	+ 202
0.60	29.4	+ 92	0.60	27	+ 96
0.80	33	- 49	0.80	34.5	- 41
1.00	39	- 186	1.00	43.5	- 165
1.20	48	- 310	1.02	45	- 180
1.24	51	- 331	1.10	49.5	- 224
1.28	45	- 390	1.20	53.4	- 271
1.30	42	- 418	1.22	54	- 284
1.32	9	- 783	1.25	55.5	- 307
1.34	9	- 803	1.26	9	- 740
1.40	9	- 860	1.30	9	- 778
1.60	10.5	- 1050	1.40	9	- 860
Without stirring:			Without stirring:		
Без перемішування:			Без перемішування:		
0	0	+ 427	0	0	+ 428
0.20	3	+ 255	0.20	0.6	+ 240
0.40	12	+ 125	0.40	1.5	+ 40
0.60	21	+ 9	0.60	1.5	- 169
0.80	27	- 134	0.80	1.5	- 371
1.00	34.5	- 213	1.00	1.5	- 568
1.20	39	- 277	1.10	1.5	- 666
1.30	45	- 357	1.20	1.5	- 762
1.36	51	- 447	—	—	—
1.38	52	- 467	—	—	—
1.40	53.5	- 490	1.40	1.5	- 967
1.42	1.5	- 980	—	—	—
1.60	1.5	- 1170	1.60	1.5	- 1170

Раптовий скок потенціалу на капковій катоді довів К. Танчаківський з pomірів електрокапілярних. При зворотньому поступі без перемішування розчину (при відсутности максіма току) катода поляризується тягло: зменшення зовнішнього вольтажу рівне поступові катодного потенціалу в позитивний бік. Раптова зміна потенціалу при спаді току легко вияснюється на основі закону Ohm'a для електролізу: $iR = E - P$ (E зовнішній вольтаж, P поляризація). З цього рівняння бачимо, що раптове зменшення току i мусить викликати раптове збільшення поляризації P ; в нашому випадку поляризується тільки катода (бо анода має дуже велику поверхню в порівнянні з катодом і тому свого потенціалу підчас електролізу не міняє).

Потенціал катода тягло міняється перед спадом току. Можна це вияснити або концентраційною поляризацією ртутьних йонів або тим, що ртуть почасти поляризується воднем: водневі атоми виділюються на поверхні ртуті в дуже незначній кількості і катода стає фактично водневою електродою з воднем дуже малої активності. Це друге пояснення поляризації катода більш правдоподібне. Бо як щоби катода відповідала тільки на ртутьні йони, її потенціал залежавби на поверхневій концентрації ртутьних йонів. В наведеному прикладі (див. табл. 1.) катода перед спадом току поляризується аж на -0.4 волта: це відповідалоби концентрації: 10^{-15} нормальній; ясно, що, якби це було справді так, то така мала концентрація не моглаби постачати йонів для значного току ($4 \cdot 10^{-2}$ ампер.), який спостерігаємо при цьому катодному потенціалі. Отже, при цьому нег'ативному потенціалі катода не реагує на ртутьні йони, а вказує рівновагу між атомами водня в електроді і водневими йонами в розчині. Концентрація йонів ртуті в поверхневій верстві є при тому дуже значна (майже така сама, як перед електролізом).

Обговорення.

Появу максімів току при катодичній поляризації вперше описав М. Shikata при редукції нітробензену на капковій катоді (Trans. Faraday Soc. **21**, 42, 52, 1925). Потім подібні максіма були спостережені Е. Sanigar'ом (Rec. Trav. Chim. **44**, 1925) і мною (Chem. Listy **19**, № 5, 1925). Дальші досліди Гейровського і його співробітників¹⁾ вказали, що максіма току можна спостерігати майже при кожній електродукції на капковій катоді: один при-

¹⁾ Heyrovský a Emelianova. Rozpravy České Akademie Věd **36**, č. 7, 1927.

клад був досліджений К. Танчаківським і є описаний в біжучім томі Збірника. Цікаво, що Mc Aulay і Bowden (Proc. Roy. Soc. London, **110**, May 1926) досліджували зі сталюю електродою той самий випадок, що був студіований в цій праці мною, але теоретичні міркування цих авторів не можна прийняти за правдиве вияснення спостережених фактів. Mc Aulay і Bowden досліджували тільки один розчин ($N.HgNO_3 + N.HNO_3$); зріст току перед максимумом вони приписують одночасовому виділенню ртутьних і водних йонів і вважають, що великий зріст спричинений тим, що перенапруження водня з початку є дуже мале. Спад току вони поясняли тим, що на поверхні ртуті раптом твориться верства (дуже неясного характеру), яка спричинює перенапруження і тому ток виділення водня падає і виділення його може наставати тільки при вищих катодних потенціалах. Вони спостерігали також тривалість цієї верстви (подібно, як в описаних мною дослідах).

Пояснення цих авторів є хибні: із численних дослідів з капковою катодою слідує, що максимум току на кривих не стоїть у жадному звязку з перенапруженням водня. Далі, перед спадом току водень з розчинів ртутьних солей і азотної кислоти зовсім не виділюється: в наших дослідах ми не спостерігали цього виділення, а Mc Aulay і Bowden не звертали увагу на те, що виділюється в них на катоді, а спостерігали лишень ток на ампермегрі.

Вияснення максимумів току було докладно подано в працях І. Нейровск'ого і моїй (читано перед Faraday Society 25. I. 1925) і досліди, описані тут, як найліпше потверджують запропоноване нами пояснення.

Коло поверхні катоди в наслідок адсорпції концентрація ртутьних йонів є більша ніж в глибині розчину. При електродізі ток спотрібовує ці йони, але адсорпція з початку є так скоро, що страта йонів з поверхневої верстви моментально покривається новими йонами, що адсорбується з глибини розчину. При збільшенні вольтажу скорість виділення зростає, але не має підстав твердити, що скорість адсорпції міняється з потенціалом електроди. Коли катода, нарешті, набере такий потенція, що скорість виділення йонів рівна скорості адсорпції, то ток досягає максимальної величини. Треба звернути увагу на те, що скорість адсорпції є така велика, що механічне перемішування практично є зайве: максимальні токи однакові при перемішуванні і в спокійному розчині. Дальше збільшення потенціалу катоди при-

водить до того, що скорість виділення перевищить скорість адсорпції: йони з поверхневої верстви швидко зникають і поверхня катода стає відділеною від глибини розчину верствою, з котрої ртутьні йони вичерпані. Ця верства перешкаджає адсорпції, бо очевидно притягання йонів даного роду до поверхні передається через ці йони. Через верству речину з якої вичерпані ртутьні йони, адсорпційні сили не в стані діяти. Цю верству я назвав „адсорпційною ізоляцією“. Витворення цієї ізоляції значно зменшує скорість постачання йонів до поверхні електроди і тому ток раптом падає. Адсорпційна ізоляція щільно прилягає до поверхні катода і, як що тільки витворилась, вимагає значного механічного зусилля, щоби її продерти. Тому при зворотньому поступі без перемішування ток зовсім не зростає, а при перемішуванні спостерігається гістереза. Тут треба пригадати той фізичний факт, відомий з досвіду руху течий, що верстви течі, які знаходяться коло поверхні ціпкого тіла, порушуються з меншою скорістю ніж остання маса течі. Ця мала порушність верств прилягаючих до катода надає адсорпційній ізоляції значну стійкість. Ток після максіма падає не на zero, а на певну малу величину. Цей останній ток є спричинений звичайною дифузією йонів ртуті через ізоляційну верству¹⁾. Цей ток насичення або дифузійний ток залежить на перемішуванні розчину, бо при руху розчину грубість прилягаючої до катода ізоляційної верстви зменшується. При значно негативних потенціалах катода (після спаду току) механічне порушення адсорпційної ізоляції не веде до зросту току, бо при таких потенціалах скорість виділення так значна, що „діра“ в версті (як що вона появиться) моментально „залатується“.

При досліді максімів спостережених при редукції уранілових солей я найшов, що придавання інших річевин зменшує висоту максіма або її зовсім „пригноблює“ його залишаючи на кривій звичайний ток насичення. Пригноблення току адсорпції означає зменшення адсорпції придаваною річевиною, котра сама адсорбується і витискає з поверхні йони, що редукуються на катоді. Зменшення адсорпції певної річевини придаванням іншої є річ загально відома у явищах поверхневої (колоїдальної) хемії.

Треба вказати, що поява максімів при електроділізі і адсорп-

¹⁾ Треба пам'ятати, що „адсорпційна ізоляція“ не значить „електрична ізоляція“: в поверхневій верстві, з котрої вичерпані ртутьні йони, зістаються інші йони напр. водневі, так що електроводність цієї верстви значно не міняється.

ційна природа цього явища має велике значіння для досліду адсорпції — цього важного, але, поки що, таємничого процесу.

Можна спідватися, що дальша розробка подібних електричних студій адсорпції дасть змогу освітлити цю проблему.

Вислідком цих дослідів зі сталими електродами¹⁾ є встановлення факту існування адсорпційної ізоляції. Бажано, прослідити і виміряти грубість таких ізоляційних верств, щоби тим визначити віддаль, на яку ділають адсорпційні сили а можливо і їх природу. На жаль, при сучасному стані дослідів матеріял не можна привести до математичної формуляції.

Досліди ці переведено в Лабораторії Українського Педагогічного Інституту в Празі. Автор висловлює свою щиро подяку Ректорові Інституту, Професорові Др. В. Сімовичеві, і Сенатові Інституту за матеріяльне уможливлення дослідів.

Професорові Карлового Університету Др-ові I. Neugovsk'ому автор щиро дякує за цінне обговорення праці.

Український Педагогічний Інститут
ім. М. Драгоманова в Празі.

¹⁾ Dr. Ellingham (College of Science, London) приватно повідомив мене, що ним найдено максіма на сталих електродах з платини при редукції азотної кислоти.

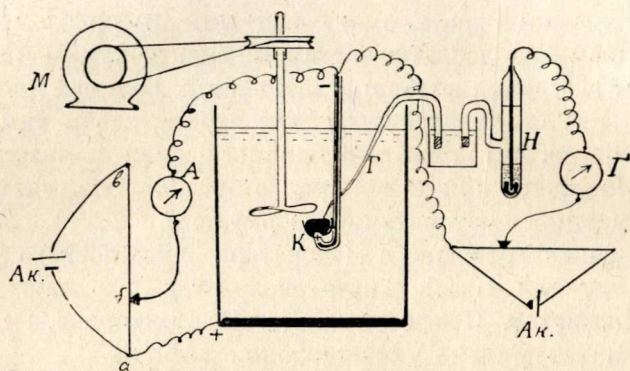


Рис. 1. Схема помірив.

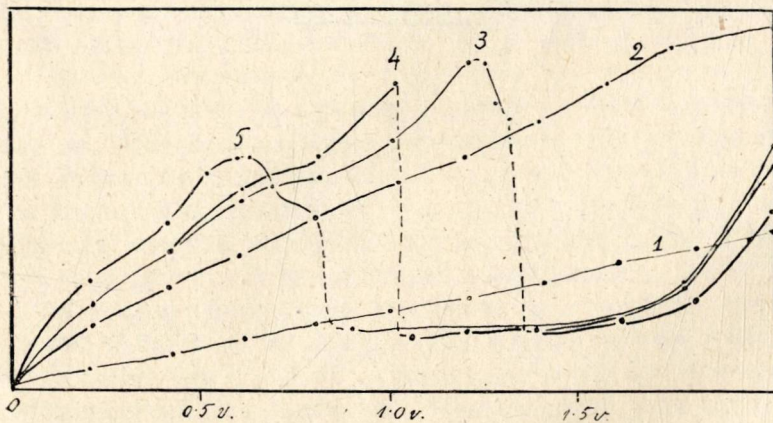


Рис. 2. Криві: ток — зовнішній вольтаж.

Розчини: 1. $0.01 \text{ n HgNO}_3 + 0.015 \text{ n HNO}_3$
 2. " " " " 0.055 " "
 3. " " " " 0.095 " "
 4. " " " " 0.095 " "
 5. " " " " 0.134 " "

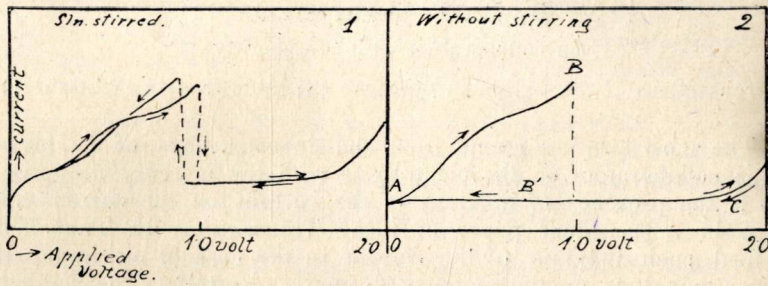


Рис. 3. Розчин: $0.01 \text{ n HgNO}_3 + 0.134 \text{ n HNO}_3$
Криві: ток — вольтаж.
1. Розчин перемішувано. 2. Без перемішування.

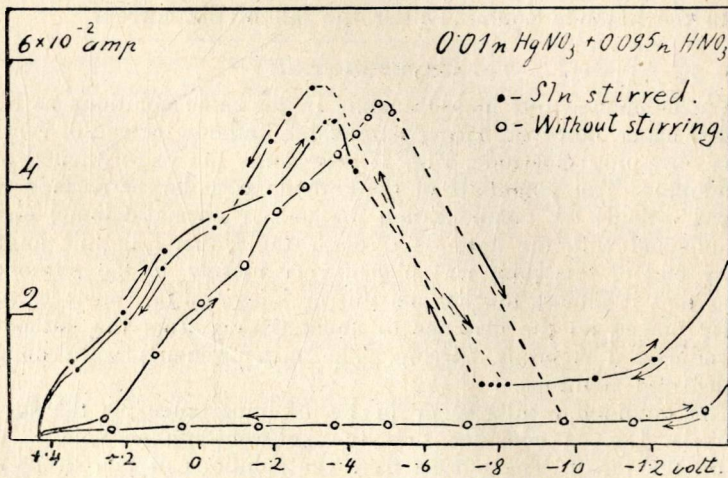


Рис. 4. Криві: ток — потенціал катоди.
● — Розчин перемішувано.
○ — Без перемішування.

SUMMARY.

Electric Polarisation of Mercury Kathodes in Solutions of Mercurous Salts.

By Dr. P. Herasymenko.

(In collaboration with Starohorśkyj.)

(Transactions of the Ukrainian Ševčenko Scientific Society in Lemberg).

The most striking result from the investigations of J. Heyrovský and his collaborators on the electrolysis with the mercury dropping kathode is the presence of maxima of the current on the current-voltage curves. In a precedent paper of these Transactions K. Tančakivskyj described such maxima of the current in the case of electrodeposition of mercurous ions on the mercury dropping electrode. The sudden decrease of the current after the maximum must be necessarily accompanied with a sudden change of kathode potential as it is evident from the Ohm's Law applicable to the electrolysis in the form: $iR = E - P$. (Here, i — is current intensity, R — resistance of the circuit, E — applied e. m. f. and P — e. m. f. of polarisation; P is obviously equal to the sum of the kathode and anode potentials. In the arrangement with the mercury dropping kathode, as also in our experiments given below, the anode has been made unpolarisable.) The electrocapillary measurements by K. Tančakivskyj verified indeed the occurrence of sudden shifts in the kathode potential after the fall of the current.

Experimental.

We conducted our measurements in the same solutions as K. Tančakivskyj using, however, larger immovable kathode instead of very small mercury dropping electrode. Fig. 1. represents the experimental arrangement adopted. The potentials of the kathode with larger surface can be measured directly by compensation method. A normal calomel electrode was connected with the kathode through the Haber-Luggin's joint; the capillary end of this joint was placed very closely to the kathode surface, so that it almost touched its mirror image on that surface. A glass propeller placed at the distance of about 0.3 cm from the kathode surface produced a vigorous stirring. The measurements were done also with unstirred solutions.

The obtained results seem to be of importance for the theory of electrolysis. Let us consider first the „current-applied voltage“ curves given on the fig. 2. The curves from the solutions of mercurous nitrate with a small content of nitric acid have a linear shape. The slope of current on the curve 1. is small and this is undoubtedly due to the small electric conductance of the solution. With increasing concentration of nitric acid the slope of the current becomes more steep and on the curve 3. we observe the characteristic maximum of the current. Further additions of nitric acid produce a decrease of the maximal current. The last effect of the additions on the maximal current I observed first on

the reduction curves of uranyl salt solutions (Chem. Listy, N. 5. 1925). The current after the maximum is independent of applied voltage, thus having the properties of a saturation current. The increase of the current at the end of the curves is due to reduction of nitric acid.

A very peculiar feature from our experiments is given by the fact that the height of the maximum current is independent on the stirring of the solution, whereas the saturation current greatly increases on stirring. The current — voltage curves show a hysteresis when the cathode is polarised backwards (i. e. from greater voltages to lower ones). If the solution is stirred the current on backward polarisation increases to maximum at somewhat lower voltage than at which it decreased during onward polarisation. Especially large hysteresis is observable when the solution is electrolysed without stirring. In this case the current after it has been fallen from the maximum does not rise at all on backward polarisation, but continually moves along the saturation current curve (Compare fig. 3.). However, if we disturb the cathode interface merely by touching it by a glass rod at the voltage B' (see fig. 3.) the current immediately rises to maximum. At voltages greater than that corresponding to point B on the curve 2. fig. 3. (potential of the maximum) the mechanical disturbance of the surface does not lead to the increase of current.

A similar shape have the cathode potential-current curves. One example of these curves is given in the table 1. and on the fig. 4.

At the beginning of the electrolysis the cathode is unpolarisable but soon afterwards its potential commences to change continually toward negative values. This behaviour of the cathode potential cannot be due to the concentration polarisation of mercurous ions: from the fig. 1. we see that to the same cathode potential can correspond different current intensities according to the direction in which electrode is polarised (onwards or backwards). The polarisation of the cathode is to be ascribed to the charging of the electrode with atomic hydrogen: the cathode becomes a hydrogen electrode with very small activity of hydrogen atoms. Owing to the minute concentration of hydrogen atoms, which is necessary to establish the observed potentials, the current due to the deposition of hydrogen is infinitesimally small in comparison with the current of the deposition of mercurous ions. According to the previous history of electrolysis the concentration of mercurous ions near the surface of the cathode can slightly differ so that the current of their deposition might be not the same at the same cathode potential. With the fall of current the cathode potential changes discontinually, but after this change took place the cathode polarises continually with further increase of the applied e. m. f. Peculiarly enough, the current in this part of the curve has always the same value at the same cathode potential independently of the course of the polarisation.

It must be noted that the potential at which the current falls depends on the concentration of nitric acid in the solution electrolysed: with the increase of the concentration of nitric acid the potential of the maxima current displaces to the negative side.

Discussion.

The occurrence of the maxima of the current on the polarisation curves was explained by J. Heyrovský in the following way (Paper read before the Faraday Society, 25 th Jan. 1928; see also, P. Herasymenko, *ibidem.*): We assume that mercury ions are strongly adsorbed at the surface of the kathode. The electrodeposition diminishes the concentration of mercurous ions in the interfacial layer but this decrease is instantly compensated by the quick adsorption. We assume, that the velocity of adsorption is independent of the kathode potential and that the adsorption forces are negligible at some definite small distance from the cathode surface. With increasing polarisation the rate of exhaustion of mercurous ions by electrodeposition increases so that we reach finally such value of kathode potential at which the adsorption just restores the decrease of mercurous ions: at this potential the current must be maximal. At any greater polarising e. m. f. the velocity of electrodeposition becomes greater than the rate of adsorption; in consequence of this an exhaustion of reducible matter immediately starts in the interfacial layer. Now a thin layer of the solution exhausted as to the mercurous ions surrounds the kathode, the thickness of which prevents the action of the adsorption forces between the cathode surface and mercurous ions in the bulk solution, so that the current rapidly falls. The small saturation current is due to the electrodeposition of only those ions which slowly diffuse through the exhausted layer. This layer has a remarkable stability and once formed can be destroyed only mechanically by direct disturbance or by stirring. When formed in an unstirred solution this layer remains intact on several backward and onward polarisations. This stability explains the hysteresis of the observed curves.

The independence of the adsorption (maximal) current of the rate of stirring of the solution deserves a special attention. It shows that the adsorption velocity is very high; unless the velocity of deposition corresponding to a given kathode potential is not too great, the adsorption instantly restores any loss of reducible matter in the interfacial layer so that the stirring is practically useless. But, as soon as the film-isolation on the kathode is formed, the stirring has a great influence on the saturation (diffusion) current since it evidently diminishes the thickness of the film.

Mc Aulay and Bowden studied recently (*Proc. Roy. Soc. May, 1926*) the electrolysis of the solutions of mercurous nitrate and nitric acid, and found also the sudden changes of current and kathode potential similar to that described in this communication. But, they attributed this phenomena to the sudden changes in overvoltage. Since before the fall of current only mercury is deposited on the kathode and as J. Heyrovský found the maxima can be observed on current-voltage curves during each electrodeposition or reduction, the hypothesis of Mc Aulay and Bowden is unjustifiable. The sudden decrease of the mercury electrodeposition has nothing to do with the hydrogen over-voltage.

At the end it must be pointed out that the electrodeposition of

mercury from mercurous nitrate solutions seems to proceed in several stages. It can be concluded from the fact that curves of electrodeposition have several inflections (before the fall of the current). The increase of the current at the beginning is due to the discharge of simple mercurous ions; further bends possibly correspond to the discharge of mercury from complex ion. We are not able at present to describe more precisely the nature of these processes.

The author wishes to express his best thanks to Professor J. Heyrovský for the valuable criticism of this work.

Ukrainian Dragomanov Institute
in Prague.
