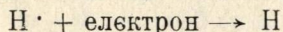


Адсорпція йонів і перенапруження водня.

При дослідах електролізу кислот виявилось, що виділення водня на катодах з різного матеріялу настає при різних катодних потенціалах. Теоретично потенціал виділення водня мав би бути незалежним від матеріялу катода. Різниця між потенціалом, при котрому водень виділюється на даній електроді та потенціалом зворотної водневої електроди було названо перенапруженням водня (*Überspannung*, *overpotential*). Перенапруження водня було студіюване багатьома дослідниками й не дивлячись на те, що по цьому питанню до цього часу за останніх трицять років є понад 150 праць, це явище було вияснене тільки в загальних рисах.

Перший процес при електролітичному виділенні водня є виладування водневих йонів по реакції:



Атоми водня (H), що творяться при цій реакції, мають сполучуватись між собою й творити молекулярний водень (H₂). На деяких металах безпосереднє сполучування атомів на молекули дуже гальмується, а тому, в наслідок скупчування атомів водня, електрода поляризуються. Значніше творення молекулярного водня настає тоді, коли концентрація атомарного водня, а тому й потенціал катода, зростає остільки, що реакція: $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ досягне значної скорости. Це пояснення перенапруження водня є загально прийняте. Різниці перенапруження на різних металах висвітлюються тим, що деякі метали каталізують перебіг останньої реакції, тобто збільшують скорість творення молекул водня; інші ж мають цей каталітичний вчинок менший. Це припущення згоджується з новішими дослідами *Vonhoeffler'a*¹⁾. Цей фізик одержував атомовий водень по способу *Wood'a* (електричним розрядом в стані газовому). Коли струя газового атомового водня проходила коло поверхні металів, то було найдено, що платинові

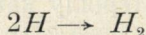
металі значно прискорюють творення молекулярного водня, тоді як цинк або ртуть мають дуже незначний вплив. Аналогічно перенапруження водня на платинових металах є мале, а на цинкові чи ртуті найбільше.

Але ця хемічна теорія перенапруження не вистарчає для цілковитого вияснення всіх фактів. Виберім головніші факти:

I. На основі наведеної теорії потенціал катода π є даний рівнянням:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{H}{C} + K \quad (1)$$

де H є концентрація атомового водня в електроді, а C концентрація водневих йонів в розчині. Скорість творення молекулярного водня на основі реакції:



в стаціонарному стані, — коли ток i поповнює страту атомарного водня на катоді, що настає при цій реакції, — є дана:

$$- \frac{\partial H}{\partial t} = 0 = K_1 i - K_2 H^2$$

або:
$$i = k_3 H^2 \quad (2)$$

Сполучення рівнянь (1) і (2) дає:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{(i/k_3)^{\frac{1}{2}}}{C} + K,$$

або сполучивши константи k_3 і K ,

$$\pi = - \frac{RT}{2F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln C + K_4 \quad (3)$$

Остання формула дає залежність між концентрацією водневих йонів, током та потенціалом катода. Так при сталій концентрації й по заведенню нумеричних величин для констат R , T і F , одержимо:

$$\pi = a + 0.029 \lg_{10} i$$

Експериментальнож для константи перед $\lg_{10} i$ знаходжувано завжди більші величини, а саме: між 0.080 до 0.110.

II. Другим фактом, що його не може пояснити ця теорія, є залежність потенціалу катода від концентрації C . Як що міряти потенціали катода завжди при однакових токах i , то з (3) слідує, що різниця потенціалів при виділюванні водня з розчинів різної концентрації водневих йонів має бути:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.058 \lg_{10} \frac{C_1}{C_2}$$

Неуговскý²⁾ та Герасименко³⁾ найшли, що ця формула не дійсна для виділення водня на ртуті.

Більш задовольняючу теорію виділення водня запропонував І. Неуговскý⁴⁾. По його думці зміна потенціалу катода спричинюється також нагромадженням атомарного водня, і рівняння (1) остається в силі. Але він припускає, що атомарний водень в електроді є в рівновазі з електронами по рівнянню:



Тому $[H] = K [\epsilon] [H']$. Припускаючи, що концентрація електронів є в металі стала, одержимо:

$$[H'] = K [H] \quad (4a)$$

Творення молекул водня настає в наслідок сполучування між негативними атомами водня й водневими йонами в розчині; шкорість цієї реакції в стаціонарному станові є пропорційна токовій (i):

$$i = K [H']. C = k \cdot [H] C \quad (5)$$

Сполученням рівнянь (1) і (5) Неуговскý одержує:

$$\pi = -\frac{RT}{F} \ln i + \frac{2RT}{F} \ln C + K \quad (6)$$

Отже при $C = \text{конст.}$ має бути:

$$\pi = a + 0.058 \lg i,$$

а при $i = \text{конст.}$:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.116 \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (7)$$

Досліди Герасименка виявили, що оставня формула досить вірно подає спостережені посуви катодних потенціалів при зміні концентрації водневих йонів при електролізі на ртутувій капковій катоді. Треба тут зазначити, що в тій своїй праці Герасименко приготовлював розчини кислот в 0.1 *n* *KCl*. Тому ним не було помічено впливу нейтральних солей на потенціал виділення водня, який (вплив) буде описаний в цій праці. Досліди Герасименка знову повторив і потвердив Bowden⁵⁾ при електролізі кислот в присутности *KCl* на ртутувій капковій катоді.

Дальші досліди, переведені нами, виявили ще нові явища, що їх треба приймати на увагу при розгляді механізму виділення водня, і тому формули Неуговск-ого треба змодіфікувати узглядивши адсорпцію йонів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Досліди були переведені знов із ртутвою капковою катодою, заведеною Нейговскі-м. Ця метода була вже багато разів описана (див. напр. українську працю Танчаківського в Збір Наук. Тов. ім. Шевченка т. 27, 1928)⁶⁾, тому ближчого опису її тут ми не подаємо. Зазначимо тут тільки, що головна вигода цієї методи полягає в тому, що катода наслідком відкапування ртуті, заховує стало свіжу поверхню й що тому занечищення не збираються в значній мірі на поверхні катода. Остання обставина дозволяє одержувати повторні вислідки, яких дуже тяжко досягнути зі стаціонарними електродовими поверхнями.

Електроліза провадилася завжди в атмосфері водня.

Характеристична крива виділення водня представлена на діаграмі рис. 1, де на осі абсцис нанесено поляризуєчий вольтаж, а на осі ординат відповідні токи.

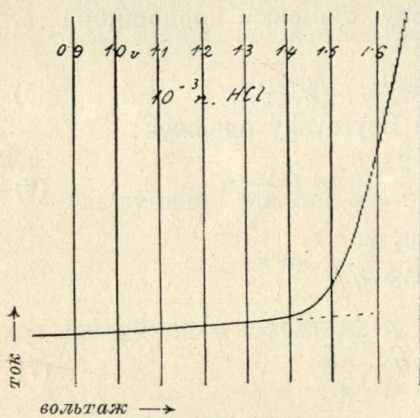


Рис. 1.

Герасименко, аналізуючи форму цих кривих, вказав⁷⁾, що лінійний зріст току, що його спостерігаємо від початку кривої, не є зв'язаний з виділенням водня. Цей лінійний зріст току є незалежний від природи розчину, який електролізуємо, а залежить тільки від скорости, з якою твориться свіжа поверхня катода. Герасименко доводить, що цей лінійний зріст ток не підлягає закономіри Faraday-я (тобто цей ток не викликає осадження йонів),

а є спричинений наладовуванням молекулярного кондензатора, який існує на поверхні катода у формі подвійної верстви. Пояснення подібних явищ у цей спосіб знаходимо вже у Helmholtz-a.

(Ближче про це диви працю Герасименка і Шлендика⁷⁾ Zeit. phys. Chem. 149A, 123, 1930).

Якщо відняти цей ток, що йде на набиття подвійної верстви на поверхні катода, від цілковито стостереженого току, одержимо з кривої залежність між током, що йде на творення водня, й потенціалом. Практично це провадимо графічною екстраполяцією лінійного зросту току на експериментальній кривій ток-вольтаж. Залежність між током, що йде на виділення водня

й потенціалом катоди є експоненціальна та є дана емпіричним рівнянням:

$$\pi = a + 0.087 \lg i \quad (8)$$

При зміні концентрації водневих йонів крива ток-вольтаж зберігає ту саму форму (тобто коефіцієнт 0.087 перед $\lg i$ не залежить від концентрації водневих йонів); міняється тільки ве-

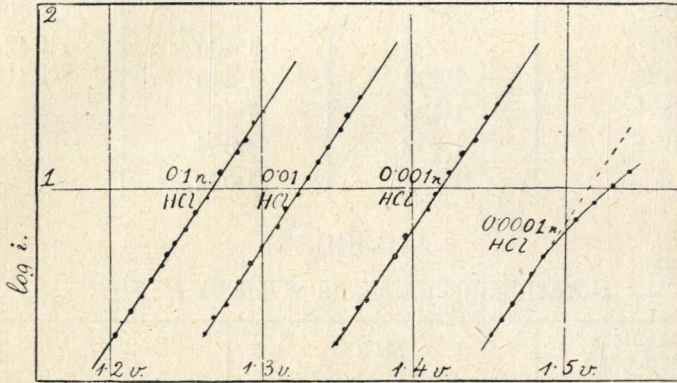


Рис. 2.

Залежність між катодним потенціалом і логаритмом току в розчинах сірчаної кислоти. У кислоти 10^{-4} n відхилка від простої лінії при більших токах спричинена вичерпуванням водневих йонів коло поверхні катоди внаслідок електролізу.

личина a (див. діагр. 2). Тому, якщо міряти потенціали при якійсь однаковій, довільно вибраній інтензивності току, то посуві так дефінованих потенціалів будуть характеризувати переміщення кривих токів-потенціал при зміні складу розчину. Таке релятивне значіння мають величини потенціалів, поданих в наступних таблицях. (Потенціали ці міряно супроти нормальної каломелевої електроди.)

ТАБЛИЦЯ 1.

Потенціали виділення в 0.01 n. HCl

Нормальність приданої соли	KCl	BaCl ₂	LaCl ₃	ThCl ₄
0	—	1.286	—	—
10 ⁻⁶	—	—	1.306	1.307
10 ⁻⁵	—	1.300	1.315	1.331
10 ⁻⁴	—	1.321	1.339	1.355
10 ⁻³	1.302	1.355	1.365	1.391
10 ⁻²	1.332	1.377	—	—
10 ⁻¹	1.367	1.387	—	—
n	—	1.393	—	—

ТАБЛИЦЯ 2.

Потенціали виділення в 0.001 *n. HCl*

Нормальність приданої соли	<i>KCl</i>	<i>Ba Cl₂</i>	<i>La Cl₂</i>
0	—	1.378	—
10 ⁻⁵	—	—	1.406
10 ⁻⁴	—	1.405	1.425
10 ⁻³	1.403	1.448	1.474
10 ⁻²	1.435	1.490	—
10 ⁻¹	1.458	1.504	—
<i>n</i>	1.494	1.509	—

ТАБЛИЦЯ 3.

Потенціали виділення в 0.0001 *n. HCl*

Нормальність приданої соли	<i>KCl</i>	<i>Ba Cl₂</i>
0	—	1477 вольт
10 ⁻⁴	1.493	1.516
10 ⁻³	1.520	1.570
10 ⁻²	1.572	1.612
10 ⁻¹	1.618	—

ТАБЛИЦЯ 4.

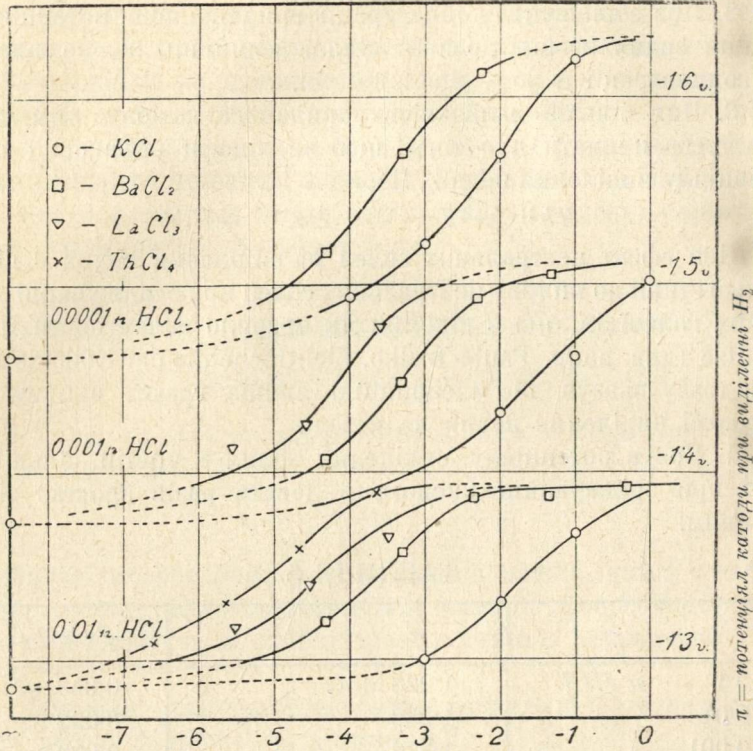
Потенціали виділення в 0.1 *n. HCl*

Нормальність приданої соли	<i>KCl</i>	<i>Ba Cl₂</i>
0	—	1.228 <i>v.</i>
10 ⁻⁴	—	1.236 <i>v.</i>
10 ⁻³	1.230 <i>v.</i>	1.260
10 ⁻²	1.241	1.276
10 ⁻¹	1.266	1.285
<i>n</i>	—	1.287

На діаграмі рис. 3 наочно представлено посуви потенціалів при зміні складу розчину.

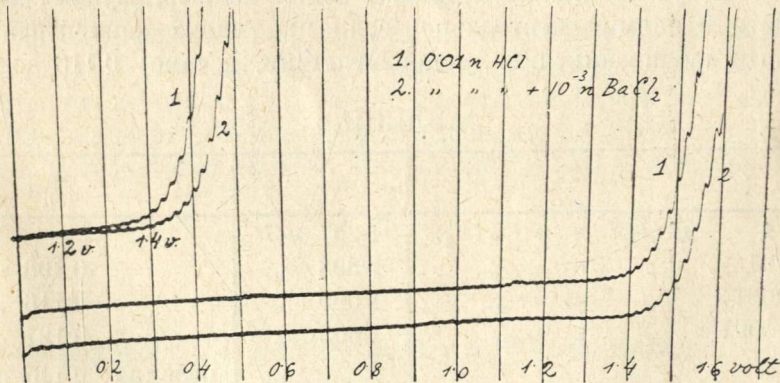
З дослідів можна зробити такий підсумок:

1. При сталій концентрації водневих йонів придавання неутральних солей викликає посув потенціалу виділення водня до більш негативних величин.



$\log_{10} c$ — логаритм мол. концентрації Рис. 3.

Полярограм рис. 4 є ілюстрацією цього ефекту нейтральної соли.

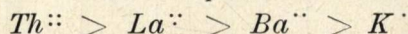


→ прикладена Б. М. С. Рис. 4.

В лівому боці полярограму обидві криві повторено від 1.1 вольт так, щоби криві сходились при малих токах.

2. При збільшенні концентрації приданої соли потенціал виділення водня в решті досягає сталої величини, що не залежить від концентрації її роду приданої соли.

3. Чим більша валентність приданого катіону, тим менше його треба придати для того, щоб викликати однаковий посун потенціалу виділення водня. Порядок чинности катіонів є такий:



Цей ефект неутральних солей на виділення водня є цілком аналогічний до впливу неутральних солей при осаджуванні негативних кальоїдів, що є відомий як правило валентности Hardy-Schultze (див. напр. Paule-Walko, Elektrochemie der Kolloide 1929). Це відразу вказує, що адсорпційні явища грають значну роль у процесі виділення водня на катоді.

4. Посув потенціалу виділення водня в чистій сілній кислоті при зріджуванні кислоти в десять разів зростає зі зрідженням.

ТАБЛИЦЯ 5.

		π	$\Delta \pi$
0.1	<i>n HCl</i>	1.228 <i>volt</i>	0.058 <i>volt</i>
0.01	"	1.286	0.092
0.001	"	1.378	0.099
0.0001	"	1.477	0.103
0.00001	"	1.580 (екстрапол.)	

5. Посув потенціалу виділення водня, коли зріджуємо сілну кислоту в надмірі неутральної соли при малих концентраціях кислоти наближається до сталої величини, а саме: 0.116 вольт.

ТАБЛИЦЯ 6.

			π	$\Delta \pi$
0.1	<i>n HCl</i>	в <i>n BaCl₂</i>	1.287 <i>volt</i>	
0.01	"	в "	1.393 "	0.106 <i>v.</i>
0.001	"	в "	1.509 "	0.116 "
0.0001	"	в "	1.603 "	0.121 "
				середна: 0.115 <i>v.</i>

Останні числа для $\Delta \pi$ є практично однакові, бо помилки мірювання можуть досягати 5 мілівольтів.

Вислідки цієї праці вказують на важну ролю, яку відіграє адсорпція йонів водня та інших катйонів при виділюванні водня.

Ці вислідки ми вияснюємо так: Механізм виділення водня мусить бути той самий, що його подав I. Neugrovský. Але головна реакція, що дефінує ток, а саме: $H^+ + H^- \rightarrow H_2$, залежить тільки від концентрації водневих йонів, адсорбованих на поверхні катоди. Нехай n означає число адсорбованих водневих йонів; тоді замість рівняння (5) матимемо вираз:

$$i = k \cdot [H] \cdot n \quad (9)$$

Сполучивши це з формулами (1) і (4а) одержимо:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{i}{c \cdot n} + k.$$

А через те, що ми міряли потенціали завжди при однаковому току ($i = \text{const.}$), то:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln c \cdot n + k \quad (10)$$

Число адсорбованих водневих йонів можна знайти з адсорпційної ізотерми. Цю залежність між числом адсорбованих молекул і концентрацією в глибині розчину вивів теоретично Langmuir⁹⁾.

Для нашої мети найліпше буде служити ця ізотерма у формі, яку їй надав E. Hückel¹⁹⁾, а саме:

$$n = \frac{z c v \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}}}{1 + c \cdot v \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}}} \quad (11)$$

Тут z означає максимальне число місць, на одиниці поверхні, на котрих можуть адсорбуватися водневі йони; c — концентрацію в розчині; v — об'єм, що займає 1 грам-йон, адсорбований на поверхні; e — основа натуральних логаритмів; φ адсорпційна потенціальна енергія. При сталій теплоті можна покласти:

$$v \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}} = \omega \quad (12)$$

Тоді:
$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega c} \quad (13)$$

Підставивши n з цього виразу в (10) одержимо:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z \omega c^2}{1 + \omega c} + k \quad (14)$$

Розгляньмо два крайні випадки.

1. При дуже малих концентраціях вираз ωc можна відкинути супроти одиниці ($\omega c \ll 1$). Це значить, що при дуже малих концентраціях кількість адсорбованих водневих йонів буде пропорційна до концентрації, отже матимемо (вважаючи, що $z\omega$ є константа)

$$\pi = \frac{2RT}{F} \ln c + k. \quad (14 a)$$

цебто при дуже малих концентраціях водневих йонів посув потенціалів при зрідженні кислоти в десять разів буде :

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.116 \text{ вольта.}$$

Дійсно з таблиці ч. 5 бачимо, що в дуже зріджених розчинах кислоти цей посув наближається до цієї величини.

2. При великих концентраціях водневих йонів, де $\omega c \gg 1$, матимемо :

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln c + k. \quad (14 b)$$

Отже посув потенціалів при зрідженні в десять разів має наближатися до

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.058 \text{ вольта.}$$

Це дійсно й було стверджено (див. таблиця ч. 5).

Перейдемо тепер до випадку, коли маємо розчин кислоти й неутральної соли. Кількість адсорбованих йонів водня в цьому випадку є за формулою Langmuir-Hückel'a дана виразом:

$$n = \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k. \quad (15)$$

Тут c_s означає молярну концентрацію неутральної соли, а ω_s відповідну функцію, що характеризує адсорптивність катіонів цієї соли. Присутність інших катіонів зменшує число адсорбованих водневих йонів. Підставивши це рівняння в (10) найдемо, що потенціал виділення водня з розчинів кислоти й неутральної соли є даний виразом:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k. \quad (16)$$

Розгляньмо знову граничні випадки:

При сталій концентрації водневих йонів потенціал виділення водня буде мінятися в залежності від концентрації соли.

1. При дуже малій концентрації соли, коли $\omega_s c_s \ll 1 + \omega c$, потенціал виділення водня буде майже той самий, як в чистій кислоті, що згоджується зі спостереженими (див. діягр. ч. 3).

2. При дуже великій концентрації соли можна покласти, що число адсорбованих катіонів соли мусить досягти граничного сталого значіння (стан насичення поверхні). Тому й концентрація водневих йонів на поверхні катода має бути стала. Дійсно при великій концентрації соли потенціал виділення водня наближається до сталої величини.

Коли розчин містить сталий надмір нейтральної соли, то можна сподіватися, що при зменшуванні концентрації водневих йонів у десять разів, посув потенціалів виділення водня мусить наближатися до 0.116 вольт, що дійсно й було спостережено.

В концентрованих розчинах кислоти і водневі йони і інші катіони будуть адсорбуватися, витискаючи один другого, але через те, що там не можна відкинути ωc супроти $I + \omega_s c_s$, посуви потенціалів будуть менші ніж 0.116 вольт. Це вже спостерігається в межах концентрації водневих йонів від 0.1 n до 0.01 n .

Ще нам залишається вяснити, чому катіони різної валентности викликають ріжний ефект на потенціал виділення водня. В тому випадку, коли поверхня катода ще не насичена адсорбованими катіонами соли, треба придати ріжні концентрації ріжновалентних катіонів, щоб викликати однаковий посув потенціалу в порівнянні з потенціалом виділення в чистій кислоті. З діаграму ч. 3 було вираховано, що посув потенціалу на 62 мілівольта в розчині 0.01 n сільної кислоти був викликаний такими молярними концентраціями соли:

0.00001 m . $ThCl_4$, 0.000056 m . $LaCl_3$, 0.000360 m . $BaCl_2$
та 0.0320 m KCl .

При однаковому потенціалі виділення водня, кількість адсорбованих водневих йонів, що ще не витиснена іншими катіонами, є:

$$n = \frac{z\omega c}{I + \omega c + \omega_1 c_1} = \frac{z\omega c}{I + \omega c + \omega_2 c_2} = \dots$$

Індекси 1, 2, 3 тут означають валентність приданого катіону. З цього рівняння слідує:

$$\omega_1 c_1 = \omega_2 c_2 = \omega_3 c_3 = \omega_4 c_4 \quad (17)$$

Через те, що величина ω для ріжних йонів є ріжна, то з останнього рівняння є зрозуміла ріжниця впливу ріжних катіонів. Тут можна зробити ще дальший крок. Дуже ймовірно, що сили адсорпції є в своїй суті електричної природи: йони притягаються до міжповерхневої верстви тому, що там є елек-

тростатичне поле, яке має потенціал ψ . Адсорпційна потенціальна енергія φ рівна тоді праці, котру виконає йон, що має ν нарядів, при переході з глибини розчину (де електр. потенціал $\psi = 0$) до міжповерхні, де панує потенціал ψ . Ця праця є:

$$\varphi = k \cdot \nu \psi \quad (18)$$

Покладім у першому наближенню, що об'єм адсорбованих різних йонів є однаковий. Тоді:

$$\omega_1 = \nu \cdot e \frac{q_2}{RT} = \nu \cdot e \frac{k\nu\psi}{RT}$$

$$\omega_2 = \nu \cdot e \frac{q_2}{RT} = \nu \cdot e \frac{2k\nu\psi}{RT}$$

Після малого перетворення формулу (17) можна написати так:

$$c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = x : x^2 : x^3 : x^4. \quad (19)$$

де

$$x = e \frac{k\nu\psi}{RT}$$

Отже концентрації йонів різної валентности, що викликають однаковий посув потенціалу виділення водня, мають творити геометричний ряд. Справді дослідно це підтверджується для дво- три- та чотиро- валентних катйонів. Відхилку вказує одновалентний калієвий йон. Цю відхилку можна пояснити поперше тим, що об'єми адсорбованих йонів не є однакові, подруге тим, що адсорпційна енергія складається не тільки з енергії вільних електричних нарядів, але містить у собі також іншу потенціальну енергію, специфічну для кожного йону. Ця аддитивна енергія також врешті-решт може бути енергією електричною: напр. може бути викликана деформацією електронних орбіт катйону в електричному полі на міжповерхні; така деформація (поляризація йону) витворює в йоні електричний момент (електричний діполь).

Досліді цих специфічних властивостей катйонів буде присвячена спеціальна праця. З попередніх дослідів слідує, що серед одновалентних йонів вплив їх на виділення водня йде в порядку: $K > Na > Li$.

Перенапруження водня ми означили як різницю між потенціалом катода, на котрій виділюється водень, та потенціалом зворотньої водневої електроди. Цей останній є даний виразом:

$$\pi_H = \frac{RT}{F} \ln c + k$$

На основі нашої теорії потенціал катода, на котрій виділюється водень є в загальному випадку даний рівнянням (16).

Тому перенапруження η є:

$$\eta = \pi - \pi_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{z\omega c}{1 + \omega c + \omega_s c_s} \quad (20)$$

Ця формула дає загальний вираз для залежності перенапруження від складу розчину. Окрім того, через те що в цьому виразі маємо величину ω , яка характеризує адсорптивність йонів, а ω може бути для різних металів різне, то слідує, що перенапруження буде на різних металах різне. Отже, можна вважати, що механізм виділення водня, а саме реакція: $H \cdot + H' \rightarrow H_2$, є однаковою на різних металах, але внаслідок різної адсорпції водневих йонів на різних металах перенапруження може значно різнитися. Однак у металів, що мають незначне перенапруження (а саме *Pt*, *Pd*) не виключена правдоподібність і безпосереднього сполучування водневих атомів на молекули.

Механізм виділення водня, запропонований Heyrovský-м, без сумніву вірно представляє дійсний катодний процес для металів з більшим перенапруженням.

Bircher і Harkins найшли, що при зрості температури крива ток-потенціал при виділенні водня на деяких металах має два зрости току. Перший при малих потенціалах катоди, котрий при збільшенні вольтажу досягає сталої величини і потім переходить у другий зріст току при більших потенціалах катоди. Цей перебіг кривої можна висвітлити так. При вищій температурі швидкість реакції $2H \rightarrow H_2$ зростає, тому цей процес відбувається при меншому потенціалі. При збільшенні току ця реакція досягає свого граничного значіння, а при більшому потенціалі процес виділення водня проходить по реакції: $H \cdot + H' \rightarrow H_2$.

На кінці подамо декілька уваг що до абсолютної кількості водневих йонів, адсорбованих на поверхні ртуті. Потенціал виділення водня з чистої 0.001 сільної кислоти є 1.318 вольт, а з тоїж кислоти в присутності надміру баріумхлориду є 1.509 вольт. Припустім, що йони барія витиснули адсорбовані водневі йони остільки, що концентрація їх коло поверхні є практично та сама, що і в глибині розчину. В глибині розчину 0.001 *n*. *HCl* на 1 cm^2 приходиться приблизно

$$\left(\frac{6 \times 10^{23} \times 0.001}{1000} \right)^{2/3} = 7 \times 10^{11} \text{ йонів водня.}$$

З різниці потенціалів на основі рівняння (10) знайдемо, що концентрація на поверхні є приблизно 182 рази більша, ніж кон-

центрація в глибині розчину, тобто число адсорбованих йонів на 1 cm^2 поверхні катода є:

$$7 \times 10^{11} \times 182 = 1.3 \times 10^{14} \text{ йонів водня.}$$

Приймім, що поверхня одного йону водня (розглядаємо йон як куб) є приблизно $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. На 1 cm^2 катода може максимально вміститися 2.5×10^{17} йонів водня. Тому з розчину 0.001 *n HCl* на 1 cm^2 катода є адсорбовано менше ніж 0.1% максимально можливого числа водневих йонів.

Автори висловлюють свою щирю подяку професорові д-р І. Heyrovský-ому за дискусію цієї праці.

Прага. Лютий 1930.

Український Високий Педагогічний
Інститут ім. М. Драгоманова.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Bonhoeffer. *Zeit. physikal. Chem.* 113, 199, 1924.
2. I. Heyrovský, *Trans. Faraday Soc.* 18, 785, 1924.
3. P. Herasymenko, *Rec. Trav. Chim.* 44, 503, 1925.
4. I. Heyrovský, *Rec. Trav. Chim.* 44, 499, 1925; 46, 582, 1927.
5. F. P. Bowden, *Trans. Faraday Soc.* 24, 473, 1928.
6. К. Танчаківський, *Зап. Наук. Товариства ім. Шевченка* 27, 1928.
7. P. Herasymenko, *Z. Elektrochemie*, 34, 129, 1928.
8. P. Herasymenko und I. Šlendyk, *Zeit. phys. Chem.* 149, A, 1231, 930.
9. I. Langmuir, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361, 1918.
10. G. Hückel, *Adsorption und Kapillarkondensation Leipzig*, 1928, S. 217.
11. Bircher and Harkins, *Jour. Amer. Chem. Soc.* 1926.

Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen.

Dr. P. Herasymenko und dr. I. Štendyk.

Nach der in der letzten Zeit fast allgemein anerkannten chemischen Theorie der Wasserstoffüberspannung besteht die Ursache dieser Erscheinung in einer Verzögerung der Bildung von molekularem Wasserstoff aus elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffatomen¹⁾. In dieser allgemeinen Form vermag aber diese Theorie keine Entscheidung über die Gestalt der Stromspannungskurven zu geben. Auch konnte man nicht die Abhängigkeit der Überspannung von der Zusammensetzung der Lösung, welche in der neusten Zeit beobachtet²⁾ worden war, aus dieser Theorie herleiten. Nur ein tieferes Eindringen in den Mechanismus der kathodischen Wasserstoffbildung erlaubt uns eine vollständige Beschreibung der Wasserstoffüberspannung.

Ein solcher Mechanismus der Wasserstoffabscheidung wurde von J. Heyrovský⁴⁾ vorgeschlagen. Diese Theorie erklärte in grossen Zügen die von Heyrovský²⁾ und Herasymenko³⁾ beobachtete Abhängigkeit der Überspannung von Wasserstoffionenkonzentration. Nach dieser Theorie erfolgt die Bildung von H_2 -Molekülen an Elektroden mit grossem Wert der Überspannung (z. B. an *Hg*-Kathoden) nicht durch direkte Vereinigung von zwei Wasserstoffatomen, sondern die Wasserstoffmoleküle entstehen nach folgender Reihe der Reaktionen:

I. $H^+ + \varepsilon \rightleftharpoons H$ (Die Abscheidung des atomaren Wasserstoffes).

II. $H + \varepsilon \rightleftharpoons H'$ (Die Bildung der negativen H' -Ionen auf der Oberfläche der Elektrode).

III. $H^+ + H' \rightarrow H_2$ (Die Bildung des molekularen Wasserstoffes). Das Kathodenpotential (die Polarisierung), das das Gleichgewicht $H^+ + \varepsilon \rightarrow H$ bestimmt, ist durch die Nernst'sche Formel gegeben:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{C} \quad (1)$$

Die elektrolytische Lösungstension P_H des atomaren Wasserstoffes ist der Konzentration der Atome in der Elektrode proportional. Die weitere Reaktion, $H + \varepsilon \rightarrow H'$, ist als reversibel angenommen. Sie spielt sich in der Elektrodenoberfläche ab. Nach der Massenwirkungsgesetz haben wir

$$[H'] = k \cdot [H] [\varepsilon]. \quad (2)$$

Wird die Massenwirkung der Elektronen als praktisch konstant angenommen, so folgt $[H'] = k [H]$. Das erste und zweite Gleichgewicht ist durch die dritte Reaktion gestört und diese bestimmt die Ge-

schwindigkeit der Depolarisation der Elektrode d. h. im stationären Zustande ist die Stromstärke i gleich:

$$i = k \cdot [H'] \cdot C = k [H] \cdot C \quad (3)$$

Die Gleichungen (1), (3) ergeben:

$$\pi = - \frac{RT}{F} \ln i + \frac{2RT}{F} \ln C + K. \quad (4)$$

Diese Formel stimmt überein mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der H -Konzentration in einem speziellen Falle der Elektrolyse an einer tropfenden Quecksilberkathode. Bei diesen Experimenten benutzte aber Herasymenko³⁾ (später auch Bowden⁵⁾) die Lösungen von Säuren in 0.1 *n* KCl , so dass der Einfluss vom Neutralsalze nicht bemerkt war.

Bei weiterer Untersuchung dieser Frage haben wir gefunden, dass das Kathodenpotential der H_2 -Abscheidung an Quecksilberelektroden auch von dem Vorhandensein von Neutralsalzen in Lösung in hohem Masse abhängig ist. Diese Versuche sind in dieser Arbeit mitgeteilt.

Die Stromspannungskurven der Wasserstoffabscheidung an der tropfenden Quecksilberkathode wurden in polarografischer Anordnung registriert. Eine charakteristische Kurve stellt das Diagramm Fig. 1, im ukrainischen Texte (Sammelschrift der mat.-natur. Sektion Bd. XXVIII—XXIX) dar, an dem man sieht, dass die Stromstärke bei niedrigeren Spannungen zuerst linear und dann bei H_2 -Abscheidung exponentiell ansteigt. Der lineare Anstieg des Stromes mit Spannungsvergrößerung ist durch die elektrostatische Ladung des Molekularkondensators an der Kathodenoberfläche bedingt und gehorcht darum dem Faraday'schen Gesetz nicht (Ausführlichere Beschreibung dieser Erscheinung in unserer Arbeit in Zeit. phys. Chem. 149 A, 123, 1930). Nach Abziehen dieses linearen (graphisch extrapolierten) Stromanstieges von der experimentellen Stromspannungskurve erhalten wir die Stromspannungskurve, welche nur für die H_2 -Abscheidung charakteristisch ist. Die Gestalt dieser Kurve ist unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung, wie es Herasymenko früher gezeigt hat (siehe auch ukrain. Text Fig. 2). Darum darf man die Verschiebungen der Stromspannungskurven, welche bei der Änderung der Elektrolytzusammensetzung eintreten, durch die Kathodenpotentiale charakterisieren, die bei einer konstanten beliebig gewählten Stromstärke an den Kurven gemessen sind. Die Tabellen im ukrainischen Text, sowie das Diagramm Fig. 3 stellen den Verlauf der Kathodenpotentiale der H_2 -Abscheidung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung. Den Einfluss des Zusatzes des Neutralsalzes auf die Verschiebung der Stromspannungskurve veranschaulicht das experimentelle Polarogramm Fig. 4. Zusammenfassend wurden folgende experimentelle Befunde erhalten.

1. Beim Zusatz eines Neutralsalzes verschiebt sich das Kathodenpotential der Wasserstoffabscheidung zu negativeren Werten.

2. Beim Überschuss von Neutralsalz erreicht das Kathodenpotential einen konstanten Wert, der nur von der H -Ionenkonzentration abhängt.

3. Bei kleinerer Konzentration von Neutralsalzen ist die Verschiebung des Kathodenpotentials im grossen Masse von der Wertigkeit des Kations abhängig. Siehe Diagramm Fig. 3.

4. Die Verschiebungen des Kathodenpotentials streben bei zehnfacher Änderung der Konzentration von reiner Salzsäure einerseits zu einem konstanten Wert von 0.058 Volt bei grösseren Konzentration, andererseits zu einem konstanten Wert von 0.116 Volt bei kleineren H^- -Ionenkonzentrationen.

THEORIE DER WASSERSTOFFABSCHEIDUNG.

Zur Erklärung dieser Befunde wurde angenommen, dass:

1. der Mechanismus der Wasserstoffabscheidung derselbe ist, wie es von Heyrovský vorgeschlagen war; die Geschwindigkeit der Reaktion $H \cdot + H \cdot \rightarrow H_2$ ist aber der Zahl n der adsorbierten $H \cdot$ -Ionen proportional. Anstatt von Gl. (3) haben wir dann

$$i = k[H] \cdot n \quad (5)$$

Diese Gleichung in Verbindung mit (1) gibt

$$\pi = -\frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln c \cdot n + k \quad (6)$$

2. die Zahl der adsorbierten $H \cdot$ -Ionen ist durch die Langmuir'sche Isotherme⁹⁾ gegeben (siehe die Ableitung dieser Isotherme bei E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig, 1928 s. 217).

$$n = \frac{z \cdot v \cdot e \cdot \frac{\varphi}{RT} c}{1 + v \cdot e \cdot \frac{\varphi}{RT} c} \quad (7)$$

wo z die Maximalzahl der Stellen, an denen die Adsorption stattfinden kann, v — das spezifische Adsorptionsvolumen der Ionen, φ — die potentielle Adsorptionsenergie und c die $H \cdot$ -Ionenkonzentration in der Lösung bedeuten.

Setzen wir $\omega = v \cdot e \cdot \frac{\varphi}{RT}$, so ergibt sich aus den Gleichungen (7) und (6)

$$\pi = -\frac{RT}{F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c} + konst \quad (8)$$

oder, da die Kathodenpotentiale bei konstanter Stromstärke und bei Zimmertemperatur gemessen waren,

$$\pi = 0.058 \lg \frac{z\omega c^2}{1 + \omega c} + k. \quad (9)$$

Bei kleinen H^- -Ionenkonzentrationen, wo $\omega c \ll 1$, erhalten wir

$$\pi = 0.058 \lg c^2 + k = 0.116 \lg c + k$$

was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Bei grosser Konzentration von H^- -Ionen, wenn $1 \ll \omega c$, erhalten wir $\pi = 0.058 \lg C + k$. Tatsächlich verschiebt sich bei zehnfacher

Verdünnung von Salzsäure bei grösserer absoluter Konzentration der H^+ -Ionen um etwa 0.058 Volt (siehe Tab. 5). Das bedeutet, dass in mehr konzentrierten Lösungen der Salzsäure die Kathodenoberfläche mit adsorbierten H^+ -Ionen gesättigt wird, und dass die Überspannung unabhängig von der H^+ -Ionenkonzentration wird. Unsere Formel enthält also alle möglichen Fälle für die Abhängigkeit der Überspannung von der Konzentration der Säure in der Lösung.

Beim Vorhandensein eines Neutralsalzes in der Lösung wird die Menge der adsorbierten Wasserstoffionen durch die Adsorption von anderen Kationen vermindert. Die Adsorptionsisotherme lautet für diesen Fall

$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega \cdot c + \omega_s c_s} \quad (10)$$

wo c_s — die Neutralsalzkonzentration und ω_s — das Adsorptionsvermögen von zugesetzten Kationen bedeuten und $c_1 \omega_1 z$ und n dieselbe Bedeutung wie oben haben. Die Substitution dieser Formel in (6) ergibt eine allgemeine Beziehung zwischen dem Kathodenpotential der Wasserstoffabscheidung und der Zusammensetzung der Lösung.

Wir haben dann:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z \cdot \omega \cdot c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + k \quad (11)$$

Betrachten wir zunächst die Grenzfälle.

1. Bei sehr kleiner Konzentration des Neutralsalzes, wenn $\omega_s c_s \ll 1 + \omega c$, soll das Kathodenpotential bei derselben H^+ -Ionenkonzentration fast unverändert sein, wie es wirklich beobachtet wurde (siehe Fig. 3).

2. Bei Überschuss des Neutralsalzes soll die Menge der adsorbierten zugesetzten Kationen ihren Sättigungswert erreichen und darum auch die Konzentration von H^+ -Ionen an der Oberfläche praktisch konstant werden. Das Kathodenpotential der H_2 -Abscheidung soll damit zu einem konstanten Wert streben; das stimmt mit unseren Resultaten überein (siehe Diagram Fig. 3). Die Konzentration von H^+ -Ionen, die an der Oberfläche verbleiben, soll in solchen Fällen praktisch nicht von der Konzentration im Innern der Lösung verschieden sein. Darum darf man erwarten, dass die Verschiebung der Kathodenpotentiale bei zehnfacher Verdünnung von H^+ -Ionen in der konzentrierten Salzlösung gleich 0.116 Volt sein muss, was auch unsern experimentellen Resultaten gut entspricht (vergleiche Tabelle 6).

Die Abhängigkeit des Neutralsalzeinflusses von der Wertigkeit der Kationen lässt sich wie folgt erklären.

Wenn in derselben Lösung von Salzsäure das Abscheidungspotential des Wasserstoffes bei verschiedenen Zusätzen von verschiedenen Kationen auf demselben Wert verschoben wird, so muss die verbliebene Menge der adsorbierten Wasserstoffionen in dieser Lösung immer die gleiche sein. Bezeichnen wir die Konzentrationen der zugesetzten Neutralsalze als c_1, c_2, c_3, c_4 (der Index bedeutet die Wertigkeit des Kations), so haben wir

$$n = \frac{z \cdot \omega \cdot c}{1 + \omega c + \omega_1 c_1} = \frac{z \omega c}{1 + \omega c + \omega_2 c_2} = u. s. w \quad (12)$$

oder
$$\omega_1 c_1 = \omega_2 c_2 = \omega_3 c_3 = \omega_4 c_4. \quad (13)$$

Nun kann man die Adsorptionsenergie φ der Kationen, welche in dem Ausdruck $\omega = v \cdot e \frac{\varphi}{RT}$ vorkommt, als hauptsächlich aus der elektrischen Energie der freien Ladungen bestehend denken. Dann bedeutet φ die Arbeit, welche gewonnen wird, wenn ein Ion von der Wertigkeit ν aus dem Innern der Lösung nach der Oberfläche, wo das elektrische Potential ψ herrscht, herangezogen wird.

$$\varphi = k \cdot \nu \cdot \psi$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für φ in (13) und nehmen wir in erster Annäherung an, dass die Adsorptionsvolumina verschiedener Kationen einander gleich sind, so erhalten wir nach kleinen Transformationen:

$$c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = x : x^2 : x^3 : x^4 \quad (14)$$

wo $x = e \frac{k\nu\psi}{RT}$ ist. Die Konzentrationen der Ionen verschiedener Wertigkeit, welche die gleiche Verschiebungen des Abscheidungspotentials hervorrufen, bilden somit eine geometrische Reihe. Aus dem Diagramm Fig. 3. lesen wir ab, dass die Verschiebung des Abscheidungspotentials des Wasserstoffes auf 62 Millivolt von dem Wert in reiner 0.01 n. Salzsäure durch die folgende molare Konzentrationen von zugesetzten Salzen hervorgerufen wurde:

$$0.00001 \text{ m. ThCl}_4; 0.000056 \text{ m. LaCl}_3; 0.000320 \text{ m. BaCl}_2; \\ 0.00320 \text{ m. KCl.}$$

Bei mehrwertigen Kationen finden wir also eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Formel (14). Dieser Einfluss von Salzen auf das Abscheidungspotential des Wasserstoffes ist somit identisch mit der Wertigkeitsregel von Hardy-Schulze, welche bei Koagulation von negativen Kolloiden gültig ist.

Weitere Versuche über den Einfluss des spezifischen Volumens der adsorbierten Kationen sowie der spezifischen Adsorptionsenergie gleichwertiger Kationen sind im Gang. Vorläufig können wir mitteilen, dass die mehr hydratisierten Kationen einen schwächeren Einfluss auf das Abscheidungspotential des Wasserstoffes ausüben. Es wurde bei einwertigen Kationen folgende Reihe von abnehmender Wirkung gefunden: $K > Na > Li$.

Da die Ionenadsorption eine allgemeine Erscheinung ist, lässt sich erwarten, dass auch bei anderen irreversiblen Elektrodenreaktionen ähnliche Verhältnisse, wie bei Wasserstoffabscheidung, von Bedeutung sind.

Dem Herrn Prof. Dr. J. Heyrovský sprechen die Verfasser herzlichsten Dank für die Diskussion obiger Probleme aus.

Prag. Ukrainisches Pädagogisches Institut.

Phys.-chemisches Laboratorium.

Februar 1930.

