

Константин Танчаківський.

Поляризація ртутьних електрод в розчинах ртутьних солей.

(Досліди зі ртутьною капковою катодою.)

Метода викреслення кривих розкладового напруження при електролізі з капковою ртутьною катодою, винайдена професором празького університету I. Neugovsky'm, є тепер прийнятим засобом для досліду катодних процесів при електролізі. Значна література, що з'явилась в останній час, вказує, що ця метода дає можливість тонкої аналізи багатьох важних електрохімічних проблем; далі, завдяки цій методі знайдено цілком нові визначні явища дуже загального порядку. Одно таке явище є описане в цій праці і торкається характеристичних максимумів току на кривих розкладового напруження.

Падання току при збільшенню поляризуючої електромоторичної сили часто спостерігали дослідники анодних процесів при електролізі; але це явище треба приписати майже виключно змінам поверхневих властивостей металю аноди (т. зв. „пасивні метали“).

Криві, що одержуємо при електролізі з капковою ртутьною катодою, дають нам перебіг тільки катодних процесів і поява максимумів току на цих кривих є принципово цілком новим явищем. Вперше його описав M. Shikata¹⁾ при редукції нітробензолу. Він спостеріг, що ток редукції нітробензолу при збільшенню поляризуючого напруження зростає до максимум а потім раптом падає на сталу величину (т. зв. ток насичення), що вже не залежить від поляризуючої електромоторичної сили (*EMC*). Подібне явище спостеріг E. B. Sanigar²⁾ при виділенню срібла на ртутьній капковій катоді з розчинів ціанідів срібла. Одночасно П. Герасименко,³⁾ досліджуючи максіма при електроредукції уранілевих солей, найшов, що придання індиферентних електродів має великий вплив на висоту максимумів на поляри-

заціфних кривих. Придані соли значно зменшують висоту максимального току або й зовсім „пригноблюють“ максимальний ток аж до звичайного току насичення.

Докладну студію про максіма току і пригноблення їх електrolітами та поверхнево активними річевинами перевели у випадку електроредукції ніклевих солей I. Heyrovský та N. Emeľianova.⁴⁾ Досліди в фізико-хімічному Інституті Карлового університету в Празі вказали, що поява максимів току супроводить при електrolізі майже кожде виділення металів чи редукцію на ртутьній катоді.

Було цікаво пізнати, чи подібне явище можна буде спостерігати і при електrolітичному розряді йонів ртуті на ртутьній катоді. Це послужило темою цієї моєї роботи.

Експериментальна часть.

Досліди проваджено при помочи методи капкової ртутьної катоди.⁵⁾ Катоду в цьому упорядженні творять каплі ртуті, що капають з тонкої капіляри. На дні електrolітичної посудини знаходиться велика поверхня ртуті, що служить за аноду. Анода під час електrolізи свого потенціалу не міняє цебо не поляризується. Тому криві ток, поляризуєче напруження вказують виключно на зміни, що відбуваються на катоді.

Для автоматичного реєстрування кривих розкладового напруження сконструували I. Heyrovský і M. Shikata⁶⁾ апарат „полярограф“, в котрому ці криві закреслюються фотографічно. Цього апарату ужив я для дослідів. Як прилад, що вказував натугу току, уживано зеркальний гальванометер система d'Arsonval'a з чутливістю 6×10^{-10} Амр. на 1 мм скалі, що є на віддалі 1 метру від зеркальця. Чутливість гальванометру регульовано відповідними комбінаціями спусту (Schunt) і передопору.

Розчини електrolізувались в воздушній атмосфері. В нашому випадку не можна було до розчинів ртутьних солей заводити водня, бо він почасти редукує ртутьні йони на металічну ртуть.

При електrolізі розчинів, що містять в собі розпущений кисень, треба памятати, що і кисень редукується на початку електrolізи. Але кількість кисня є дуже мала (менше ніж 10^{-3} гр. екв. в літрі), тому ток який припадає на редукцію кисня при електrolізі концентрованих розчинів ртутьних солей є дуже малий.

Через те, що з початку (при невеликих поляризуєчих ЕМС) ртутьна катода в розчині ртутьної соли не поляризується, ток

зростає при зрості зовнішньої EMC відразу, слідуючи законови Ohm'a. Але нарешті ток досягає максимального значіння і потім падає; характеристичний перебіг такої кривої представлено на рисунках 1, 2 і 3. Ординати на цих кривих дають натугу току (i), абсциси — поляризуюче напруження P . Закреслення цих кривих провадилося автоматично „полярографом“. Так рисунок 3 представляє один такий „полярограм“, з кривими одержаними з різних розчинів. Через те, що катоду творять каплі, які регулярно зростають і відпадають, то ток хитається навколо середніх вартостей, цілком означених для даної поляризуючої EMC . Рисунки 1 і 2 є копіями з таких полярограмів. Я не подаю тут оригінальних полярограмів по перше з огляду на економію місця (кожна крива була знята на окремому папері); по друге через те, що ці криві були знімані не при однакових чутливостях гальванометру — це значить ординати не були однакової поділки. Криві на рисунках 1 і 2 злегка схематизовані, але подані в однакових мірах для кожного рисунку, що робить порівнювання наочним. Розсяг хитань току представлено двоїстою лінією. Яким розчинам відповідають окремі криві — ясно з підписів під рисунками.

Як бачимо з діаграм, додавання азотної кислоти до розчину ртутьної соли зменшує максимальний ток на поляризаційній кривій, а також почасти змінює форму кривої. Подібне пригнблення максимального току викликає не тільки азотна кислота, а й інші електроліти напр. $Ca(NO_3)_2$ чи KNO_3 .

В таблицях 1 і 2 подано головні дані з цих дослідів, а саме концентрації розчинів, — величини максимального току і току насичення і поляризуючі напруження при максимальному тоці та при спаді току до насичення.

Таблиця 1.

Концентрація $Hg\ NO_3$	$HNO_3\ n$		$HNO_3\ 0.1\ n$		$HNO_3\ 0.01\ n$		
	$P\ (volt)$	$i\ (amp.)$	$P\ (volt)$	$i\ (amp.)$	$P\ (volt)$	$i\ (amp.)$	
0.1	0.323	8.68×10^{-3}	1.077	1.23×10^{-2}	—	—	Максимум наси- чення
	1.1	3.46×10^{-4}	1.1	4.78×10^{-4}	—	—	
0.01	0.188	2.19×10^{-4}	0.371	5.99×10^{-4}	0.784	1.29×10^{-3}	Максимум наси- чення
	1.1	5.3×10^{-5}	1.1	4.4×10^{-5}	1.1	5.8×10^{-5}	

При досить великих поляризуючих напруженнях (між 1.4 і 2 вольтами) ми спостерігаємо на кривих другий зріст току котрий спричинений редукцією нітратового йону і виділенням водня.

Криві розкладового напруження одержані з розчинів ртутьної соли в присутності малої кількості азотної кислоти вказують на лінійний зріст соку на початку поляризації. Цей лінійний зріст току зі зростом поляризуючого напруження буде ясний з наступних міркувань.

При проходженні простого току через електродит є важний закон Ома в наступній формі: $iR = E - P$ (i — ток; R — опір круга; E — поляризуюча (зовнішня) EMC ; P — електромоторична сила поляризації (проти йдуча EMC)). Через те, що в нашому випадку обидві електроди є однакові і занурені до того самого розчину, то $EMC - P$ мусить бути рівна zero, як що тільки навколо електрод не настане концентраційна поляризація. Тому з полярограмів можна вирахувати опір R , як що взяти не дуже великі вартости току i .

Так, для розчину $0.1 n HNO_3$ в $0.1 n HNO_3$ з величин $E = 0.2$ вольта та $i = 38 \times 10^{-4}$ амперу вираховано опір у крузі $R = 79$ омів. На кривій розкладового напруження для цього розчину ток досягає максимальної вартости $i_{max} = 38 \times 10^{-4}$ амп., отже спад потенціалу в розчині є рівний $iR = 79$ омів $\times 38 \times 10^{-4}$ амп. = 0.974 вольт. Цей максимальний ток досягнуто при поляризуючому напруженню $P = 1.077$ вольта. Звідси ми бачимо, що катода споляризувалась тільки приблизно на $1.077 - 0.974 = 0.103$ вольта. Ток в цьому випадку досягнувши свого максимального значіння падає на значно меншу величину при дальшому дуже незначному збільшенню поляризуючого напруження. Як що вирахуємо спад потенціалу iR після спаду току, то знайдемо $iR = 0.48 \times 10^{-5} \times 79 = 0.038$ вольта. Це вказує на те, що настала нагла поляризація катода, а саме, потенціал катода змінився скоком на величину = $1.077 - 0.038$ в = 1.039 вольта. Ця раптова зміна потенціалу катода є незвичайно фрапантне явище. Ток зменшується при цьому аж приб. у 20 разів. Цей спад току не можна ні в якому разі пояснити тим, що між катодою і розчином витворюється опір, напр. в наслідок творення нероспускального осаду. Якщоби такий опір існував, що цеб впливало на дальші процеси, а саме на розкладове напруження необхідне для редукції азотної кислоти з розчинів.

Але з наших полярограмів можемо заключити, що редукція нітратового йону з розчинів азотної кислоти і ртутьної соли настає (після максимального току) при тих самих катодних потенціалах, як і з розчину чистої азотної кислоти. Так для розчину $0.1 \text{ } n \text{ } HgNO_3$ в $0.1 \text{ } n \text{ } HNO_3$ другий зріст току спричинений редукцією нітратового йону починається при $E = 1.8$ вольта; як що з цієї величини віднімемо потенціал аноди, рівний приблизно 0.4 вольта (від кальомелевої електроди), та спад потенціалу $iR =$ прибрл. 0.05 вольта, то одержимо для катодного потенціалу величину:

$$- 1.8 - (0.4 + 0.05) = - 1.35 \text{ вольта.}$$

На полярограмі одержаному при електролізі чистої азотної кислоти найдено, що зріст току редукції і тут починається при тому ж катодному потенціалі: $- 1.35$ вольта.

Раптові скоки катодного потенціалу доведено також з помірів електрокапілярних. Відомо, що поверхнєве напруження поляризованої ртуті є функцією потенціалу електроди.

Для визначення поверхневого напруження ртуті на катоді ужито методи Кісґеґа⁷⁾, що полягає у важенню капель ртуті поляризованої на різні потенціали. В кожному разі ловлено по 30 капель до скляного збірника, сушено і важено. Ця метода дає дуже точні висліди. Окрім важення капель спостерігалась також і доба капання, що стоїть у вузькій звязку з поверхневим напруженням. Висліди помірів подано в таблицях 2 — 6 і для наочности на діаграмі ч. 4. В кожному разі, коли ток на кривій розкладового напруження раптом падає, поверхнєве напруження ртуті скоком збільшується. Перед цим раптовим зростом поверхнєве напруження міняється зі зростом поляризуючої *EMC* дуже незначно. Це вказує, що потенціал катода не міняється, тоб то, що катода не поляризується.

Цікаво, що в присутности значної скількості азотної кислоти в розчині ртутьної соли поверхнєве напруження змінюється тягло зі зростом поляризуючої *EMC*, а на кривих розкладового напруження ми не спостерігаємо спаду току (максимальний ток пригноблено). В цьому випадку електрокапілярні криві мають звичайну форму параболі. Отже в цьому випадку (в присутности значної кількості иншого електроліту) катода легко поляризується: збільшенню поляризуючої *EMC* відповідає зріст нег'ативного потенціалу катода (як що прийняти в увагу не дуже великий в цьому випадку спад потенціалу iR в розчині). В тих випадках, де поверхнєве напруження скоком підноситься на

значно більшу величину, — дальший хід електрокапілярної кривої цілком відповідає ходови звичайної електрокапілярної параболі це вказує на те, що катода стала пригожою до поляризації.

Дискусія.

Поява максимів на кривих розкладового напруження вже в перших працях, що торкалися цього явища (Shikata, Sanigar, Герасименко) розглядалось як ефект адсорпційних сил. Але в перших дослідах не приймалось на увагу стану поляризації електрод. В цих працях мовчки припускалось, що катода поляризується майже досконало з самого початку і на цілому протязі кривої розкладового напруження. Далі припускалось, що ті речовини, які дають максимум на кривих розкладового напруження, адсорбуються в значній мірі на поверхні катода. Shikata і Sanigar припускали, що адсорпція ця є спричинена електричним притяганням між поверхнею електроди і молекулами розпущеного тіла. Так Shikata пояснював адсорпцію нітробензолу на ртуті тим, що молекули нітробензолу мають дипольну структуру; ці діполі своїми позитивними кінцями електростатично притягаються до нег'ативної поверхні металю, що викликає збільшення концентрації на цій поверхні. Падання току редукції Shikata приписував тому, що при збільшенню потенціалу катода взаїмне відпихання між нег'ативними кінцями адсорбованих молекул і нег'ативними нарядами електроди досягає такої величини, що адсорбована верства молекул навколо електроди руйнується і тим зменшується концентрація. Це мусить викликати спад току, як що адсорбована речовина редукується. Отже, головна роля при зменшенню концентрації приписувалась електростатичній дії і не приймалось на увагу те, що катода при „максимальних“ токах мало поляризується. На останній факт вказав П. Герасименко в своїй габілітаційній праці;⁸⁾ з нашої роботи (див. експер. часть); також безсумнівно слідує, що катода при проходженню густих токів (перед спадом) поляризується дуже мало. Інші досліди (ще почасти не опубліковані) вказали на те, що максимум на кривих при електrolітичному виділенню дають і такі йони, котрим не має рації приписувати дипольну структуру, напр. Tl^+ , Zn^{++} , Mn^{++} і інші.

Приймаючи на увагу ці факти I. Neuyrovský в своїй праці про максима на поляризаційних кривих розчинів солей ніклю подав нове висвітлення, котре добре пояснює цей цікавий ефект. Головну ролю у витворенню явища максимального току та спаду

току І. Нейровскý приписує кінетиці реакцій на поверхні електроди, а саме скорості виділення) адсорпції та дифузії. Йони розпущеної соли (в нашому випадку катіони ртуті) адсорбуються на поверхні ртутьної катода. (Адсорпція йонів ртуті на поверхні ртуті з безперечний факт, як слідує з багатьох дослідів, див. Freundlich Kapillarchemie, 1922). При електролізі йони на поверхні катода виладоуються, а на їх місце адсорбуються і придифундують з глибини розчину нові йони. Треба припустити, що скорість адсорпції є в порівнянні зі скорістю дифузії дуже велика. З початку електролізі (при малих *EMC*) скорість електролітичного виділення не є дуже велика, так що в кожній хвилині адсорпція і дифузія поновлюють концентрацію йонів навколо електроди. Але в решті решт при збільшенні поляризуючої *EMC* можна досягнути такого стану, коли скорість виділення рівна скорості адсорпції — цей стан відповідає максимуму на поляризаційній кривій. Дальше збільшення поляризуючого напруження веде до того, що скорість виділення стане більшою, як скорість адсорпції: в наслідок цього йони в околиці катода дуже скоро виладоуються, а адсорпція вже не вистарчить поновити концентрацію йонів навколо катода. Між поверхнею катода і розчином витворюється „порожня“ верства, в котрій не має даних йонів (в нашому випадку йонів ртуті). Адсорпційні сили ділають на невелике віддалення і притягання молекул до поверхні передається через молекули даного роду (у нас йони Hg^+). Отже, як що між розчином і поверхнею катода витвориться верства розчину, в котрій не має даних йонів, то дія адсорпційних сил не може передатися через цю верству. (П. Герасименко називає цю верству „ізоляцією“ для сил адсорпції. Це не значить, що розчин в цій верстві став електричним ізолятором; в цій верстві ще зостаються йони иншого роду, напр., у нас водневі йони, потенціал виділення, котрих ще не досягнено при тих поляризуючих *EMC*, де настає спад току).

Отже спад току Гейровський пояснює тим, що адсорпція йонів припиняється. Ток, як ми бачили в експериментальній частині, не падає аж до нуля, але спиняється на тоці насичення. Цей ток насичення викликають ті йони ртуті, що мандрують через „порожню“ верству в наслідок звичайного теплового руху неб то дифузії.

Як ми бачили, придання иншого електроліту до даного розчину викликає зниження максимального току. Це можна пояснити тим, що йони иншого електроліту напр. водневі йони, K^+ ,

Ca^{++} також адсорбуються на поверхні катоди; в наслідок цього зменшується кількість йонів ртуті, які можуть адсорбуватися. Інші йони займають частину поверхні і тим перешкаджають частини адсорпції ртутьних йонів. Цей ефект інших йонів називаємо „витисканням“ адсорпції. Цей ефект „витискання“ спостерігається в багатьох явищах адсорпції, і знаходить своє узагальнення в теорії Райхінштайна т. зв. „Verdrängungstheorie“.⁹⁾ На основі цієї теорії сума концентрацій всіх адсорбованих речовин на поверхні мусить бути стала; отже, як що помимо даної речовини адсорбується і інша речовина, то це мусить викликати зменшення кількості адсорбованих молекул першої речовини.

Цим би було в загальних рисах висвітлено спостережені нами явища при електролізі розчинів ртутьних солей на ртутьних катодах. Дальшого докладного досліду вимагає ефект зниження максимального току різними електролітами. Як що порівняємо пригноблююче ділання різних солей, то ми пізнаємо, що азотна кислота пригноблює максимум значно більше, ніж нітрат кальція взятий в тій самій концентрації. Це можна висвітлити тим, що водневі йони з азотної кислоти адсорбуються більше, ніж йони кальція. Дальші квантитативні досліди в цьому напрямку автор сподівається подати по опрацюванню пізніше.

Досліди зі сталою ртутьною катодою переведено Д-ром П. Герасименком, які є предметом слідуєчої праці в цьому збірнику.

Автор висловлює свою щирю подяку пану професорови Карлового Університету в Празі Д-ру І. Neugovsk'ому за поміч і раду підчас праці, а також за дозвіл надрукувати цю працю в українській мові. Докторови П. Герасименкови автор вдячний за обговорення і перегляд праці.

В Празі, в серпні 1927 р.

Література.

1. M. Shikata, Trans. Faraday Soc., 1925.
2. E. B. Sanigar, Recueil des Travaux Chim. 44 p., 1925.
3. P. Herasymenko, Chemické Listy XIX, ч. 5, 1925.
4. I. Heyrovský a Emelianova Rozpravy Česke Akademie Věd. II. tr. 1927; також в Trans. Faraday Society, XXIV. May (1928).
5. I. Heyrovský, Phil. Mag. 45, 30 (1923); Trans. Faraday Soc. 19, 692 (1924); Rec. Trav. Chim. 44, 488 (1925); Compt. Rend. 179, 1044, 1267, 1924; Bull Soc. Chim. Franc. XLI—XLII, 1224 (1927).
6. I. Heyrovský i M. Shikata. Rec. Trav. Chim. 44, 496 (1925).
7. Kučera, Ann. d. Physik, 1903.
8. П. Герасименко, Електроредукція уранілових солей на ртутній катоді, Записки Українського Педагогічного Інституту 1928; в англ. мові: Trans. of Faraday Soc., XXIV, P. 5, 267, (1928).
9. D. Reichinstein, Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, Zürich 1916; „Verdrängungstheorie“, Zeitschr. f. Elektrochemie, 1927.

Електрокапілярні поміри.

Таблиця 2. (Крива 1. на діягр. 4.)

Розчин: n $HgNO_3$ + n HNO_3 .

Поляризуюча електромотор. сила (мілівольти)	30 капель ртуті	
	Час капання (секунди)	Тягар капель (міліграми)
0	168,4	87,35
200	169,7	89,9
400	167,0	88,7
600	166,6	88,8
800	166,0	89,4
1000	165,8	90,0
1200	164,0	90,0
1400	162,4	90,4
1600	162,4	90,2
1800	159,1	90,9
1860	157,0	90,4
1880	157,8	90,4
1890	157,2	90,4
1900	213,7	112,6

Таблиця 3. (Крива 2. на діагр. 4.)
 Розчин: $0,1 \text{ } n \text{ } HgNO_3 + n \text{ } HNO_3$, $t^\circ = 15^\circ \text{ } C$.

<i>EMC</i> (мілівольти)	Час капання 30 капель (секунди)	Тягар 30 капель (міліграми)
0	184,5	93,9
100	192,9	98,7
200	195,9	100,8
400	195,6	102,0
500	197,3	103,2
600	196,7	104,1
1110	197,8	105,8
1120	199,5	105,4
1125	198,4	105,3
1130	297,6	148,1
1200	291,3	147,5
1300	286,8	145,7
1400	278,9	142,7

Таблиця 4. (Крива 3. на діагр. 4.)
 Розчин: $0,1 \text{ } n \text{ } HgNO_3 + 0,1 \text{ } n \text{ } HNO_3$.

<i>EMC</i> (мілівольти)	Час капання 30 капель (секунди)	Тягар 30 капель (міліграми)
0	84,9	116,9
100	89,4	123,0
200	91,0	126,0
400	93,8	129,2
600	94,3	130,9
800	95,8	133,5
1000	95,9	133,5
1100	96,7	134,6
1200	96,7	135,1
1300	131,2	178,1
1400	129,0	175,5
1500	126,3	171,9
1600	123,3	167,7
1700	119,7	162,4
1800	115,2	157,0

Таблиця 5. (Крива 5 на діагр. 4)

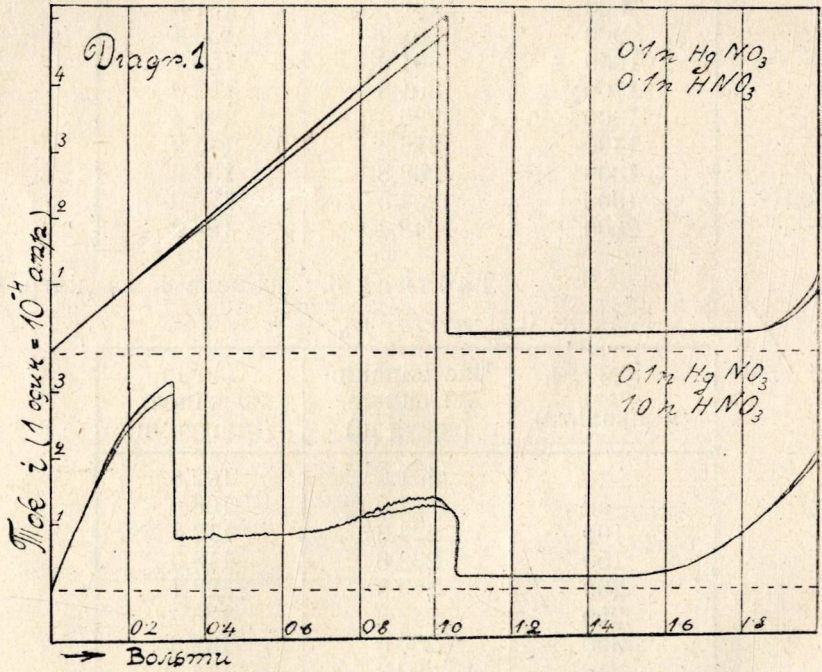
Розчин $0,001 n HgNO_3 + n HNO_3$, $t^{\circ} = 19,4^{\circ}$.

<i>EMC</i> (мілівольти)	Час капання 30 капель (секунди)	Тягар 30 капель (міліграми)
0	209,1	106,6
200	271,3	127,3
400	290,0	138,6
600	300,0	147,8
800	298,1	151,6
900	301,2	153,4
1000	301,9	153,7
1100	301,3	153,0
1300	296,4	148,4
1400	286,9	145,9
1800	263,8	133,2
1900	254,5	130,0
2000	248,4	126,2

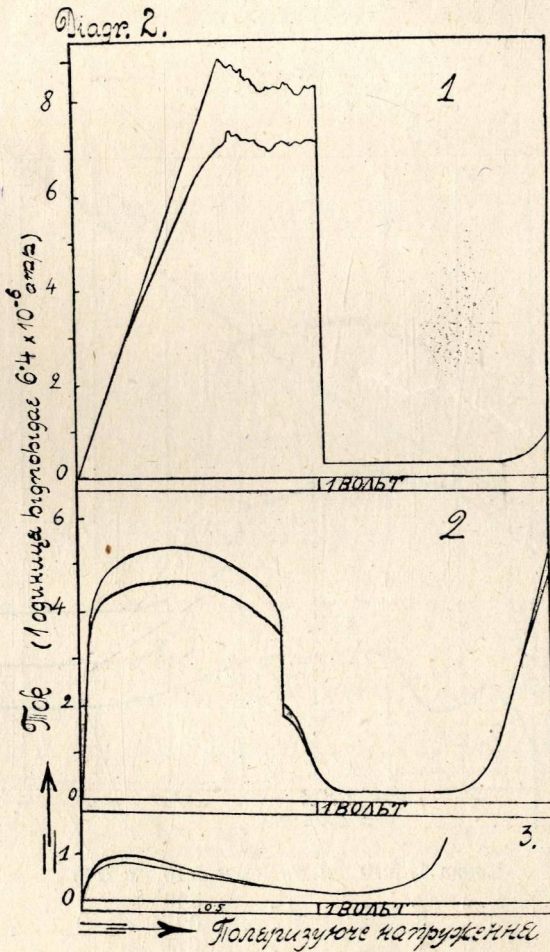
Таблиця 6. (Крива 4. на діагр. 4.)

Розчин: $0,01 n HgNO_3 + n HNO_3$.

<i>EMC</i> (мілівольти)	Час капання 30 капель (секунди)	Тягар 30 капель (міліграми)
0	201,3	102,6
50	212,0	108,0
100	224,8	113,8
150	232,6	118,0
200	243,6	123,7
250	248,6	126,4
300	254,0	130,3
350	260,3	133,7
400	268,8	136,6
500	275,3	140,8
600	286,1	145,2
700	290,5	148,4
800	295,0	151,0
900	299,0	152,6
1000	301,2	153,2
1100	300,5	152,6
1200	298,2	150,8
1400	297,5	145,2
1600	275,0	138,5
1800	259	131,9
2000	249	115,2



Криві розкладового напруження.
Подвійними кривими зазначено межі, в котрих хитається ток.

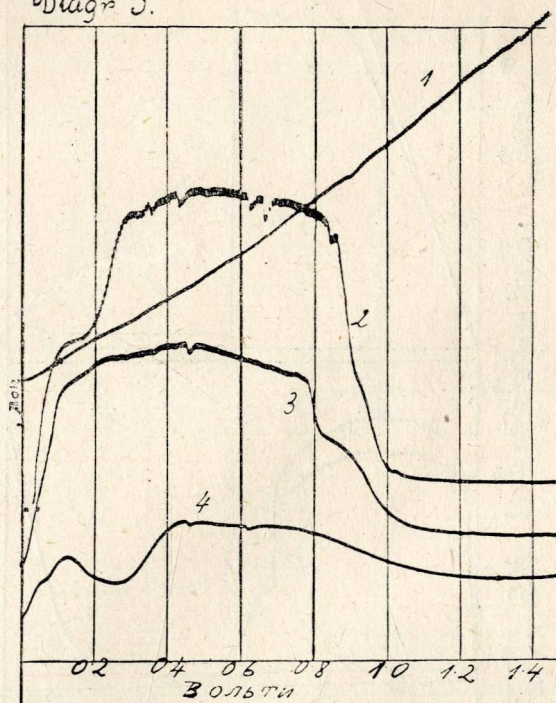


Криві розкладового напруження розчинів:

1. 0.01 n $HgNO_3$ + 0.01 n HNO_3
2. " " " " 0.1 " "
3. " " " " 1.0 " "

Подвійними кривими зазначено межі, в котрих хитається ток при капанню.

Diagr 3.



Крива 1. $5 \cdot 10^{-3} n \text{ HgNO}_3 + 5 \cdot 10^{-3} n \text{ HNO}_3$.

" 2. " " " $5 \cdot 10^{-2} n$ "

" 3. " " " $0.125 n$ "

" 4. " " " $0.50 n$ "

(Для кожної кривої zero току рахувати від початку кривої).

Summary.

Electrolysis of the solutions of mercurous salts with the mercury dropping kathode.

By K. Tančakivskyj.

The current-voltage curves during electrolysis of mercurous nitrate solutions between mercury electrodes were investigated by present author by means of the Heyrovský's dropping mercury kathode. The current at the beginning of electrolysis increases linearly with the increase of the applied e. m. f. according to simple Ohm's law ($iK = E$), since both electrodes are nonpolarisable and, consequently, there is no back e. m. f. (or polarisation P). But, as soon as the applied voltage exceeds a certain value (which is different for different solutions of mercurous nitrate) — the current suddenly falls. The decrease of current is in some cases twentyfold. The sudden fall of the current is accompanied by a sudden jump in the kathode potential as was proved by electrocapillary measurements (see below). The current after the maximum value does not further depend on the applied voltage, and, thus, may be described as a saturation current. Only at further increase of the applied e. m. f. the increase of the current is observable which is due to the electrolytic reduction of nitrate (compare the adduced polarograms). The maximal current can be suppressed by the additions of other indifferent substances to the solution of mercurous nitrate. The largest suppressive effect produce the additions of nitric acid, then — the additions of calcium nitrate. The smallest effect was observed with additions of potassium nitrate. When a sufficiently large amount of nitric acid was added to the solution, the maximum on the curve entirely vanishes and the current after the increase at the beginning passes continually to the saturation value (see fig. 1 und 2).

The measurements of the surface tension of the kathode were conducted by Kučera's weight drop method and gave the following results: In those solutions, where a maximum is present on the current-voltage curve, the interfacial tension on the kathode remains practically constant until a voltage is attained where the current suddenly drops: at this point surface tension increases discontinually to a greater value (see diagram 4. and tables). In the solutions which do not exhibit the current maximum the electrocapillary curves have an ordinary parabolic shape. From the behaviour of the electrocapillary curves it is concluded that in the case where the maxima on current voltage curves are suppressed, the kathode is almost perfectly polarisable. But, in those solutions, which exhibit a maximum, the kathode potential remains unchanged from the beginning until the discontinual fall of current. Here, the kathode potential suddenly shifts to the more negative values, thus producing a discontinual increase of the surface tension (which is known to be a function of kathode potential). In some cases the sudden shifts of the kathode potential amount to 1.7 volt (from + 0.4 v. to — 1.3 v.),

this enormous polarisation being comparable with the changes of anode potential observable in passivity phenomena.

The observed phenomena are explained by a theory proposed by I. Heyrovský (Trans. Faraday Society. Paper read 25. I. 1928), which can briefly stated as follows: The deposition of mercury ions on the kathode produces a decrease of the concentration in the surface layer near the electrode. But the adsorption very quickly restores the initial concentration in the interface. At the voltage, corresponding to maximum of current, the velocity of adsorption just equals the velocity of deposition. When, however, the applied voltage is increased further, — the velocity of disappearance of ions from the surface layer (through electrodeposition) becomes greater than the velocity of adsorption: at this moment a surface layer immediately forms which is practically exhausted as to mercurous ions. This layer separates electrode from the bulk solution and thus prevents the adsorption: consequently, the current must greatly diminish. The saturation current after the decrease is due only to electrodeposition of ions diffusing through the exhausted layer. Since thermal diffusion is comparatively slower than the adsorption velocity — the saturation current is much smaller than the current produced by adsorption (maximae current). According to the Ohm's law applicable to the electrolysis in the form: $iR = E - P$ (where i — current, R — resistance, E — applied e. m. f., P — polarisation) after the sudden decrease of the current i at a certain applied e. m. f. E a discontinual increase in polarisation P must ensue. The suppression of maxima by the additions of other electrolytes is explained (compare, Herasymenko's paper in *Chemické Listy* 19, № 5, 1925) by the adsorption of the added substance which consequently diminishes the amount of adsorbed mercury ions in the surface layer.

The present investigation was carried out in the Physico-Chemical Institute of Charles' University (Prague). The author wishes to express his best thanks to Professor I. Heyrovský, who suggested this work, for his valuable help and advice. For the discussion and supervision of this paper the author is indebted to Dr. Herasymenko.

Prague, 1927.
