

541
K44

НБ
УДК
(151)

541.138.2

КЧЧ

Проф. В. А. Кистяковскій.

Пр.-вер. 48 г.

КЧЧ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

часть II (второй и послѣдній выпускъ).

Дворяпетровскій
ИНСТИТУТ

ПЕТРОГРАДЪ.

1916.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Типография Р. Г. Шредера. Гороховая, 49.

Петроградъ, дозволено военной цензурой 21 мая 1916 г.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

«Электрохимия» проф. В. А. Кистяковского.

Просят исправить следующие неточности и опечатки ¹⁾.

Страница.	Строка.	Напечатано.	Должно быть напечатано.
9	5 сверху	тносительно	относительно
11	19	Берцелись	Берцелиуьсь
16	4	уаттами	уаттамь
26*)	16	амперу × вольтъ	вольтъ × амперу въ секунду
26*)	17	$1 \cdot 10^{-1} \times$ вольтъ	вольтъ кулону
31	3	оттѣкаетъ	оттекаетъ
31*)	2 снизу	Уитстона	Вестона
38*)	1	Уитстона	Вестона
44	11 сверху	AgSO ₄	Ag ₂ SO ₄
44	12	H . C ₂ H ₃ O ₂ H . NO ₂	H . C ₂ H ₃ O ₂ HNO ₃
45	3	чеважную	важную
47	5	одними	однимъ
51	13	титрованный	титровальный
53*)	6	0.5864	0,5364
57	18	Hittfort	Hittorf
	13 снизу	Гиттфору	Гитторфу
		+ -	+ -
59*)	10	u - u	u + u
61*)	15 сверху	K - b	b - K
62*)	14 снизу	K - b	b - K
64	10 сверху	AgNO	AgNO ₃
71	19 снизу	Cd ₂ I ₆	Cd ₂ I ₆ ²⁻
71*)	18	CdI ₂ + 2I = CdI ₄	CdI ₂ + 2I = CdI ₄ ²⁻
73	11 сверху	K ₂ CuSO ₄	K ₂ CuS ₂ O ₈
74	6 снизу	Бредисъ	Бредихъ
83	9 сверху	выясняетя	выясняется
85	8 снизу	0,4 . 10 ⁻⁷	0,4 . 10 ⁻⁷
89	17 сверху	конденсаторова	конденсатора
98	8	Sr ₂ N ₂ O ₆	Sr (C ₂ H ₃ O ₂) ₂
99	3 снизу	(C ₂ O ₄) ₆	(C ₂ O ₄) ₃
117	13	845 1041 1125	825 1005 1120
117	12	782 984	760 970
118	16	іона	іоновъ
119	2 и 7 сверху	бромкоричневой	бромкоричной
119	2 сверху	бензонной	бензойной
121	2 и 3 сверху	молекулярную кон- центрацію образу- ющуюся при химиче- скомъ обращеніи	молекулярная кон- центраціи образу- ющихся при химиче- скомъ превращеніи
122	8 снизу	CO . OH	CO . O
		Электропролитиче- ская	Электролитическая
123	10	гидрита	гидрата
124	6 сверху	AgBr 2.	AgBr 0,5
130	11 сверху		

¹⁾ Особенно прошу исправить опечатки, отмеченныя *).

Вл. Кистяковский.

НЕ
УДУНТ
(ИПБТ)

Страница.	Строка.	Напечатано.	Должно быть напечатано.
132	15 сверху	Vollmer	Völlmer
134	14 снизу	Зикановичъ	Заниновичъ
134	9 и 11 снизу	Центнершверъ	Центнершверъ
134		{ Вычеркнуть 5, 6 и 7 строки снизу, { кроме слова „формамидъ“. Бл. Б.	
135	8 снизу	съ	въ
136 *)	14 "	σ	$\frac{1}{\sigma}$
153	19 "	реакции	реакции
154	13 "	HN ₂ NO	HN ₂ NO
155	6 "	отдавать	отдавать
155 *)	10 "	(Q)	(Q при постоянствѣ объема)
156 *)	7 сверху	которая переходитъ	которая можетъ переходить
157	10 "	газообразный	газообразной
157	16 "	перекись	перекись
157 *)	6 снизу	и объема	и удѣльнаго объема
168	3 "	Гейдвейлеръ	Гейдвейлеръ
172	11 "	концентраціяхъ, которой	концентраціяхъ, которыми
173	10 "	объ	объемъ
177 *)	8 сверху	вычисляютъ K	вычисляютъ K _{гидр.}
219 *)	2 снизу	(AgCl) Δc ₂	(AgCl) Δc ₁
222 *)	1 сверху	$dE'_2 = \frac{v_2 dp}{rF}$	$dE'_1 = \frac{v'_1 dp'}{r'F'}$
223 *)	10 снизу	$E = \frac{RI}{rF}$	$E = \frac{RI}{F}$
225 *)	10, 9, 7 и 6 снизу	$u + u_1$	$F(u + u_1)$
234 *)	13 сверху	$\frac{dE}{dt}$	$\frac{dL}{dt}$
258	11 снизу	SO ₄	SO ₄
259	9 сверху	(CaSO ₄) ₂	(CaSO ₄) ₂
260	2 сверху	см. § 13	см. § 15.
273 *)	13 "	log. nat $\frac{c_K c_H^2}{K}$	lg. nat $\frac{K_1 K_2^2 c_K c_H^2}{K}$
285	7 "	$\frac{dI}{dE} = W$	$\frac{dE}{dI} = W$
307 *)	4 "		
322 *)	20 "	электролиза	электролита

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Оглавление II части «Электрохимии».



Глава XI. Энергетика гальванического элемента.

	<i>Стр.</i>
1. Электризация при контактѣ	183
2. Осмотическая теорія гальваническаго элемента	184
3. Обратимые гальваническіе элементы	185
4. Обратимые электроды	186
5. Электрохимическія реакціи	187
6. Электродные потенціалы	187
7. Измѣреніе э. д. силы гальв. элементовъ	188
8. Правило В. Томсона	191
9. Формула Гиббса-Гельмгольца	192
10. Законъ Гельмгольца и правило М. Бертело	197
11. Законъ Вольта	198
12. Правило Вильг. Оствальда	200

Глава XII. Концентраціонныя и диффузіонныя гальваническія цѣпи.

1. Характеристика концентраціонныхъ и диффузіонныхъ цѣпей.	202
2. Концентраціонныя цѣпи	204
3. Соотношеніе между работой при перегонкѣ растворителя и электрической	204
4. Соотношеніе между осмотической и электрической работой.	207
5. Численное значеніе коэффициентовъ уравненія Гельмгольца-Нернста	207
6. Концентраціонный элементъ типа Г. Гельмгольца	208
7. Поправка на степень іонизаціи электролита	210
8. Концентраціонные гальв. элементы типа Тюрина—Г. Мейера	213
9. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса металловъ	215
10. Концентраціонные гальв. элементы съ очень малой концентраціей іоновъ у электродовъ	215
11. Обратимые электроды перваго и втораго рода	217
12. Растворимость малорастворимыхъ солей	219
13. Диффузіонныя гальваническія цѣпи	220

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

14. Проверка уравнения В. Нернста.	223
15. Проверка уравнения М. Планка	225
16. Концентрационные цепи без переноса ионов	225
17. Концентрационные цепи с переносом ионов	228
18. Концентрационные цепи с комплексными катионами	230

Глава XIII. Электродвижущая сила ионов и диффузия.

1. Электродвижущая сила ионов	232
2. Величина внутреннего трения при движении ионов	233
3. Формула В. Нернста для диффузионного коэффициента	235

Глава XIV. Электродные потенциалы.

1. Вольтовъ рядъ	238
2. Электролитическая упругость растворения	239
3. Нормальные электродные потенциалы.	242
4. Уравнение В. Нернста для гальв. элементовъ	243
5. Относительные электродные потенциалы.	244
6. Численные соотношения для электродныхъ потенциаловъ при переходѣ отъ одной шкалы къ другой	246
7. Опытное опредѣленіе электродныхъ потенциаловъ	246
8. Нормальные электроды	248
9. Методы измѣренія электродныхъ потенциаловъ	250
10. Вычисленіе нормальныхъ электродныхъ потенциаловъ изъ теплотъ химическихъ реакцій	253
11. Электродные потенциалы магнія и алюминія	255
12. Электродные потенциалы хрома и желѣза	256
13. Электродные потенциалы для анионовъ	256
14. Электродные потенциалы при образованіи малорастворимыхъ осадковъ (электроды второго рода)	257
15. Электроды при образованіи двухъ малорастворимыхъ осадковъ (электроды третьяго рода).	258
16. Электроды второго и третьяго рода съ анионными электрохимическими реакціями.	259
17. Электродн. потенциалы при образован. комплексныхъ ионовъ	260
18. Численные значенія электролитической упругости растворенія	262

Глава XV. Обратимые гальванические элементы.

1. Элементы типа Даніеля-Сми	263
2. Нормальные элементы	268
3. Элементъ Гельмгольца—Оствальда	264

4. Элементъ Клерка	265
5. Элементъ Вестона	266
6. Гальванические элементы Бетца	267
7. Температурные коэффициенты гальванических элементовъ.	267

Глава XVI. Окислительныя, восстановительныя и нейтрали- заціонныя гальваническія цѣпи.

1. Окислительныя и восстановительныя электроды	269
2. Элементъ Грове (газовый)	270
3. Независимость э. д. силы элемента Грове отъ состава вод- наго раствора	272
4. Элементъ Вормъ-Мюллера	274
5. Элементъ Беккереля.	275
6. Вычисленіе константы іонизаціи воды изъ э. д. силы эле- мента Беккереля	276
7. Зависимость э. д. силы элемента Грове отъ упругости водо- рода.	277
8. Вычисленіе э. д. силы элемента Грове изъ константы дис- соціаціи воды	278
9. Элетрохимическія реакціи окислительныхъ и восстано- вительныхъ электродовъ	280
10. Теорія окислительныхъ и восстановительныхъ электродовъ.	281
11. Формула Петерса.	282
12. Вліяніе кислотъ и щелочей на окислительныя и восстано- вительныя потенціалы	284

Глава XVII. Электролизъ.

1. Теорія электролиза	287
2. Электрохимическія реакціи при электролизѣ	289
3. Плотность тока на катодѣ и анодѣ. Концентрація тока.	293
4. Схема расположенія приборовъ при электролизѣ	293
5. Обратная электродвижущая сила	294
6. Напряженіе разложенія и обратная э. д. сила	294
7. Переходныя сопротивленія на электродахъ	295
8. Поляризація электродовъ.	296
9. Поляризація при одинаковыхъ электрохимическихъ реак- ціяхъ у обоихъ электродовъ	298
10. Послѣдовательность выдѣленія различныхъ іоновъ	300
11. Общая теорія поляризаціи	303
12. Опредѣленіе напряженій разложенія при помощи узловыхъ точекъ на кривой $I = f(E_2)$	308
13. Первичное и вторичное разложеніе воды	312

УДУНТ
(ИПБТ)

14. Электролизъ въ присутствіи іоновъ различной степени окисленія	315
15. Скорость электрохимическихъ реакцій	319
16. Деполяризаторы и поляризаторы	320
17. Наднапряжение	322
18. Лекціонный опытъ для демонстраціи наднапряженія	325
19. Электроанализъ	326
20. Гальванопластика	330
21. Гальваностегія	330
22. Рафинированіе металловъ	331
23. Осажденіе электролизомъ сплавовъ	334
24. Технические процессы со сложными электрохимическими реакціями	335

Глава XVIII. Поляризація гальваническихъ элементовъ. Угольная проблема.

1. Электрохимическія реакціи и поляризація гальваническихъ элементовъ	337
2. Вычисленіе э. д. силы гальваническихъ элементовъ при помощи табл. XLIV	343
3. Гальванические элементы, имѣющіе или имѣвшіе примѣненіе	343
4. Водородо-кислородная поляризація	346
5. Металлическіе восстановительные электроды	347
6. Угольная проблема	348

Глава XIX. Электродвижущія силы и химическія реакціи. Аккумуляторы.

1. Свободная энергія химической реакціи и э. д. сила	352
2. Аккумуляторы	356
3. Свинцовые аккумуляторы	357
4. Устройство лабораторнаго аккумулятора	358
5. Заряженіе и разряженіе аккумуляторовъ	359
6. Нормальная э. д. сила аккумуляторовъ	361
7. Перекисные электроды	362
8. Зависимость э. д. силы аккумуляторовъ отъ концентраціи сѣрной кислоты	363
9. Температурный коэффициентъ свинцовыхъ аккумуляторовъ	366
10. Емкость аккумуляторовъ	368
11. Эдисоновскій аккумуляторъ	368

Глава XX. Электрокапиллярныя явления и отдѣльные потенциалы.

1. Электрокапиллярныя явления	369
2. „Электрохимическое сердце“.	371
3. Неравнобѣрная электризация поверхности ртути	372
4. Обратимость электрокапиллярныхъ явлений. Электромоторъ.	373
5. Механическая обратимость электрокапиллярныхъ явлений	373
6. Зависимость электрокапиллярныхъ явлений отъ состава электролита	374
7. Отдѣльные потенциалы.	375
8. Методъ Пальмаера	376
9. Вѣроятное положеніе нуля на шкалѣ относительныхъ электродныхъ потенциаловъ	378
10. Капиллярный электрометръ	379

Глава XXI. Пассивность и другія явления, наблюдаемая при раствореніи металловъ.

1. Раствореніе металловъ	380
2. Пассивное состояніе металловъ	382
3. Мотохимическія явления	384
4. Вліяніе движенія на э. д. силу.	385
5. Периодическія явления	386
6. Ржавленіе желѣза	387
7. Заключение.	389

Глава XVII.

Электролизъ.

§ 1. Теорія элентролиза. Любая малая э. д. сила приводитъ въ движеніе іоны въ проводникахъ второго рода. Въ однородномъ электролитѣ іоны движутся, преодолювая только внутреннее треніе (см. гл. XIII), электрическая энергія тратится на сопротивленіе данной среды движенію іоновъ. Согласно закону Ленца-Джоуля (см. стр. 20), потраченная на сопротивленіе проводниковъ электрическая энергія вычисляется изъ уравненія:

$$e \text{ (джоулей)} = \Omega \text{ (омовъ)} \cdot I^2 \text{ (амперъ)} \cdot t \text{ (секундъ)}$$

Когда Ω соотвѣтствуетъ сопротивленію электролита, тогда удобно вычислять его изъ электролитической емкости данного сосуда C и удѣльной электропроводности (см. стр. 83).

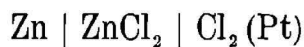
Количество теплоты (Q) въ малыхъ калоріяхъ, которое выдѣляется при прохожденіи тока, будетъ (см. стр. 38, табл. I):

$$Q = 0,2387 \Omega I^2 t$$

Потеря энергіи въ проводникахъ не имѣетъ прямого отношенія къ электролизу; если довести сопротивленіе проводниковъ до очень малой величины (теоретически до безконечно малой), тогда этой потерей энергіи при электролизѣ можно пренебречь. Практики часто не обращаютъ вниманія на Ленцъ - Джоулевскую теплоту, однако при правильно поставленномъ электролизѣ должно хотя бы приблизительно подсчитать потерю энергіи въ проводникахъ перваго и второго рода.

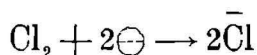
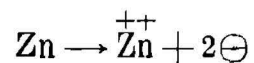
Въ главѣ XII, § 13 рассмотрѣны тѣ случаи, когда іоны въ своемъ движеніи встрѣчаютъ границу однородности двухъ электролитовъ; въ этой главѣ рассматриваются случаи, когда іоны при своемъ движеніи достигаютъ поверхности тѣла,

обладающихъ металлической проводимостью. На границѣ такой поверхности возможны двоякаго рода явленія: или іоны будутъ накапливаться на такой границѣ, или, теряя зарядъ, будутъ выдѣляться въ видѣ ненаэлектризованныхъ молекулъ. Въ первомъ случаѣ такая граница превратится въ своеобразный конденсаторъ: одновременно съ накопленіемъ іоновъ въ электролитѣ, въ силу основного закона для гальваническаго тока, станутъ накапливаться на электродѣ противоположные по знаку заряды электричества. Такимъ образомъ образуется двойной Гельмгольцевскій слой. Такое накопленіе— съ одной стороны іоновъ и электроновъ съ другой—будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока дѣйствующая въ цѣпи э. д. сила не уравнивается электростатическими силами, развивающимися въ конденсаторахъ — Гельмгольцевскихъ двойныхъ слояхъ; если же дѣйствующая э. д. сила достаточно велика, тогда наступаетъ второй возможный случай, т. е. начинается выдѣленіе іоновъ и наблюдается электролизъ ¹⁾. При электролизѣ на каждой границѣ электродъ | электролитъ придется затратить опредѣленную э. д. силу на выдѣленіе іоновъ. Чтобы рѣшить вопросъ о величинѣ этой силы, должно прежде всего установить ту электрохимическую реакцію, которая совершается на данной границѣ. Въ простѣйшихъ случаяхъ электрохимическія реакціи электролиза тождественны съ уже извѣстными намъ реакціями въ гальваническихъ элементахъ и только отличаются направленіемъ. Такъ въ элементѣ —



¹⁾ Приведемъ характерную цитату изъ статьи Гельмгольца 1873 г.: „Основныя положенія, которыя я считаю строго установленными, суть законъ сохраненія энергіи и строгая точность закона Фарадея. Я утверждаю согласно послѣднему, что электричество переходитъ на электроды изъ жидкостей (электролитовъ) только при одновременномъ эквивалентномъ химическомъ процессѣ, и что переходъ не можетъ совершаться, и пограничная поверхность играетъ роль изолирующаго слоя, если электрическими силами не можетъ быть совершена работа необходимая для разложенія химическаго соединенія“ (находящагося въ электролитѣ).

протекають електрохіміческія реакціи:



а при електролизѣ хлористаго цинка будуть совершаться тѣ же реакціи, но въ обратномъ направленіи, т. е. изъ іоновъ цинка и хлора будуть образовываться металлическій цинкъ и газообразный хлоръ. Очевидно, что *сила необходимая для выдѣленія іона изъ электролита, при обратимой—электрохимической реакціи, будетъ такой же, какъ и въ случаѣ образованія іона, только будетъ имѣть обратный знакъ.* Эти э. д. силы, наблюдаемая при выдѣленіи іоновъ изъ электролитовъ, или, что одно и то же, при разложеніи электролита, носятъ названіе потенциаловъ выдѣленія или потенциаловъ разложенія. При нормальныхъ концентраціяхъ іоновъ потенциалы разложенія численно равны соотвѣтствующимъ нормальнымъ электроднымъ потенциаламъ (см. табл. XXXIV—XXXVII); зависимость ихъ отъ концентраціи дается также уравненіями № 5; 6 и 11 гл. XIV. Разность потенциаловъ разложенія на катодъ и анодъ называется напряженіемъ разложенія *даннаго электролита.* Напримѣръ, напряженіе разложенія хлористаго цинка вычисляется изъ электроднаго потенциала цинка (табл. XXXIV) и хлора (табл. XXXV) и при нормальной концентраціи іоновъ равна:

$$0,76 - (-1,35) = 2,11 \text{ вольтъ.}$$

§ 2. Электрохимическія реакціи при электролизѣ. Кромѣ электрохимическихъ реакцій, извѣстныхъ намъ изъ изученія гальваническихъ элементовъ, при электролизѣ наблюдаются совершенно новыя. Прежде чѣмъ перейти къ перечисленію, укажемъ на характерные признаки реакцій, совершающихся у катодовъ и у анодовъ. Каждое химическое, а слѣдовательно и электрохимическое уравненіе въ своей лѣвой части обычно заключаетъ исчезающіе вещества и іоны, а въ правой

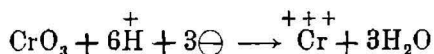
образующіеся; это правило относится также и къ электронамъ. Поэтому въ простѣйшихъ выраженіяхъ для электрохимическихъ реакцій, протекающихъ у катода, въ лѣвой части будутъ катионы и электроны ¹⁾, а при сложныхъ реакціяхъ, сопровождающихся перемѣной валентности іоновъ и т. п., для катодныхъ процессовъ общее число положительныхъ зарядовъ на іонахъ (за вычетомъ отрицательныхъ) въ лѣвой части равенства будетъ больше, чѣмъ въ правой. Для электрохимическихъ реакцій у анода имѣютъ мѣсто обратныя правила, какъ это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

<p>Катодныя электрохимическія реакціи.</p> <p>1) $\overset{+}{\text{Ag}} + \ominus \rightarrow \text{Ag}$</p> <p>2) $\overset{+++}{\text{Fe}} + \ominus \rightarrow \overset{++}{\text{Fe}}$</p> <p>3) $\text{PbO}_2 + 2\overset{+}{\text{H}} + 2\ominus \rightarrow \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>4) $\text{H}\overset{-}{\text{Cr}}\text{O}_4 + 7\overset{+}{\text{H}} + 3\ominus \rightarrow \overset{3+}{\text{Cr}} + 4\text{H}_2\text{O}$ ²⁾</p> <p>5) $\text{Fe}\overset{-}{\text{Cy}}_6 + \ominus \rightarrow \overset{4-}{\text{FeCy}}_6$</p> <p>и т. д.</p>	<p>Анодныя электрохимическія реакціи.</p> <p>Тѣ же реакціи въ обратномъ направленіи.</p>
--	--

Реакція 3 соотвѣтствуетъ возстановленію у катода перекиси свинца до окиси свинца, а у анода окисленію окиси до перекиси. Реакція 4 соотвѣтствуетъ катодному возстановленію хромовой кислоты до солей окиси хрома и обратному процессу у анода. Здѣсь мы наблюдаемъ сложный случай, когда въ электрохимической реакціи участвуютъ и положительные и отрицательные іоны. Наконецъ, случай перехода іона желѣзосинеродистой кислоты въ іонъ желѣзистосинеродистой кислоты даетъ намъ примѣръ повышенія

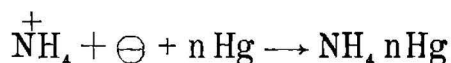
¹⁾ Отрицательные свободные заряды.

²⁾ Когда процессъ совершается за счетъ не іонизированной молекулы хромовой кислоты, реакція пишется:

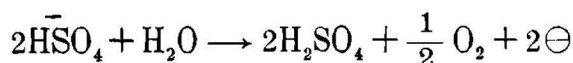
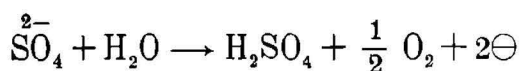


числа отрицательныхъ зарядовъ катоднымъ процессомъ¹⁾. Приведемъ теперь нѣсколько примѣровъ своеобразныхъ катодныхъ и анодныхъ процессовъ.

При электролизѣ щелочей и солей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ на катодѣ обычно разряжается іонъ водорода, какъ обладающій значительно меньшимъ электроднымъ потенциаломъ, чѣмъ іоны названныхъ металловъ. Если катодомъ служитъ ртуть, тогда, во-первыхъ, благодаря значительному напряженію, необходимому для выдѣленія водорода на ртути (см. § 17), во-вторыхъ, благодаря энергіи взаимодѣйствія ртути съ означенными металлами, понижающей потенциалы ихъ выдѣленія, наблюдается процессъ выдѣленія самихъ металловъ съ образованіемъ амальгамъ. Такимъ путемъ удается получить — правда неустойчивую — амальгаму аммонія, согласно электрохимической реакціи²⁾:



При электролизѣ разбавленныхъ растворовъ сѣрной и азотной кислоты, а также ихъ солей, у платинового анода протекаютъ электрохимическія реакціи:

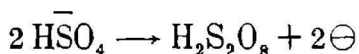


Ниже (§ 13) мы познакомимся съ тѣми условіями, при которыхъ идетъ разрядъ іоновъ $\overset{2-}{\text{S}}\text{O}_4$ и $\overset{-}{\text{H}}\text{SO}_4$.

¹⁾ Случай примѣненія мѣста приведеннаго правила: „за вычетомъ отрицательныхъ“.

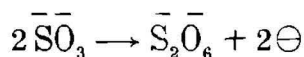
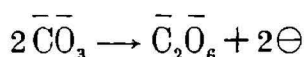
²⁾ Стрѣлка \longrightarrow показываетъ, что данная реакція идетъ только въ одну сторону.

При электролизѣ концентрированной сѣрной кислоты, при низкой температурѣ и большихъ плотностяхъ тока на анодѣ, наблюдается электрохимическая реакція:

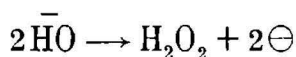


т. е. образуется надсѣрная кислота.

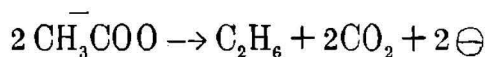
Въ аналогичныхъ условіяхъ Marschall получилъ надугольную кислоту; затѣмъ давно извѣстно, что при электролизѣ щелочныхъ растворовъ сѣрнистыхъ солей получается дитіоновая кислота; соотвѣтствующія реакціи пишутся:



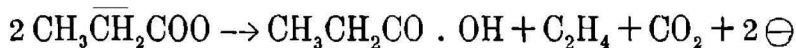
М. Berthelot при электролизѣ сѣрной кислоты наблюдалъ также образованіе перекиси водорода; послѣднее можно объяснить или разложеніемъ надсѣрной кислоты, или электрохимической реакціей:



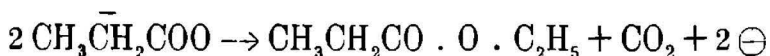
При электролизѣ солей органическихъ кислотъ совершаются электрохимическія реакціи по типу:



Для солей пропионовой кислоты, параллельно вышеприведенной реакціи, протекаетъ реакція съ образованіемъ этилена:



Къ этой реакціи примѣшивается электрохимическая реакція образованія этиловаго эфира пропионовой кислоты, по уравненію:



НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

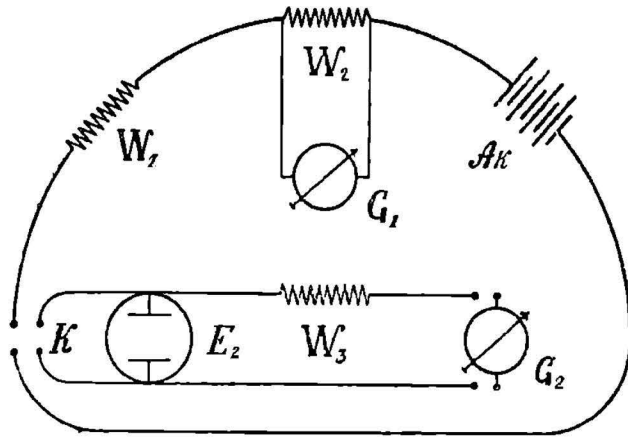
Въ послѣднихъ параграфахъ этой главы приведены еще нѣкоторыя электрохимическія реакціи, имѣющія техническое значеніе (см. также таблицу XLIV).

§ 3. **Плотность тока на катодѣ и анодѣ. Концентрація тока.** Плотностью тока на катодѣ или на анодѣ называется сила тока, дѣленная на поверхность электрода. Воспользоваться этой величиной для точныхъ выводовъ возможно при условіи, чтобы вычисленная такимъ образомъ средняя плотность тока отвѣчала дѣйствительной его плотности, иными словами, необходимо, чтобы линіи тока были распределены равномерно по всей поверхности электрода.

Въ послѣднее время нерѣдко встрѣчается выраженіе: концентрація тока. Подъ этимъ подразумѣваютъ — силу тока, дѣленную на объемъ электролита, заключеннаго въ сосудѣ, въ которомъ производится электролизъ. Эта величина имѣетъ значеніе для характеристики нагрѣванія токомъ электролита. Чѣмъ концентрація тока больше, тѣмъ быстрѣе при электролизѣ повышается температура электролита.

§ 4. **Схема расположенія приборовъ при электролизѣ.** Въ прежнее время источникомъ э. д. силы для производства электролиза служили гальваническіе элементы Бунзена и Грене (см. гл. XVIII), затѣмъ стали примѣнять элементы Лекланше и др.; а въ настоящее время въ лабораторіяхъ почти исключительно пользуются аккумуляторами, а въ техникѣ кромѣ того еще и динамо-машинами. Въ главную цѣпь при электролизѣ включают аккумуляторы Ak (фиг. 48), электролитическую ячейку ¹⁾ (синонимы—электризёръ, электролитическая ванна) E_2 , затѣмъ сопротивление W_1 и переключатель K . Кромѣ того для измѣрительныхъ цѣлей къ главной цѣпи примыкаютъ на шунтѣ W_2 гальванометръ G_1 (амперметръ) для измѣренія силы тока; а къ электролитической ячейкѣ посредствомъ баластнаго сопротивленія W_3 , гальванометръ

¹⁾ Иногда терминъ вольтметръ примѣняютъ къ обычнымъ электризёрамъ.



Фиг. 48.

G_2 (вольтметр), служащий для измѣренія э. д. силы у борновъ ячейки.

§ 5. **Обратная электродвижущая сила.** Э. д. сила ячейки E_2 при электролизѣ противудѣйствуетъ э. д. силѣ аккумуляторовъ E_1 и поэтому носить названіе обратной э. д. силы. Примѣняя законъ Ома къ изучаемой цѣпи, обозначая силу тока черезъ I , а сопротивление всей цѣпи черезъ ΣW , получаемъ:

$$I = \frac{E_1 - E_2}{\Sigma W} \quad \text{уравн. № 1}$$

Примѣняя тотъ же законъ къ самой ячейкѣ и обозначая ея сопротивление черезъ W ; а паденіе потенциала у борновъ черезъ E , имѣемъ:

$$I = \frac{E - E_2}{W} \quad \text{уравн. № 1bis}$$

§ 6. **Напряженіе разложенія и обратная э. д. сила.** Изъ величины обратной э. д. силы, при обратимыхъ процессахъ, весьма просто опредѣляется напряженіе разложенія, ибо въ данномъ случаѣ обѣ эти величины равны другъ другу, т. е. обратная э. д. сила тоже будетъ равна разницѣ электродныхъ потенциаловъ катода и анода ¹⁾. Отсюда слѣдуетъ возможность при помощи уравн. № 1 и 1 bis опредѣлять

¹⁾ Если пренебечь диффузионнымъ паденіемъ потенциала.

электродные потенциалы. При значительной силѣ тока I такія опредѣленія представляютъ большія трудности, такъ какъ цѣлый рядъ факторовъ вліяетъ на силу тока, измѣреніемъ величины котораго, зная E и W , опредѣляютъ E_2 . Однако подобныя опредѣленія въ настоящее время съ достаточной точностью сдѣланы. Чтобы выяснитъ обстановку опредѣленій напряженій разложенія, имѣющихъ большое техническое значеніе, необходимо выяснитъ тѣ факторы, которые вліяютъ на измѣненіе силы тока при электролизѣ.

§ 7. **Переходныя сопротивленія на электродахъ.** Разсматривая уравненіе № 1 bis при постоянствѣ E , видно, что измѣненіе I зависитъ отъ E_2 и W . Остановимся сначала на величинѣ W . Извѣстно, что она зависитъ отъ концентраціи электролита, а также отъ формы, величины и состоянія поверхности электродовъ (при сохраненіи, конечно, постоянства ихъ разстоянія). Большинство этихъ факторовъ случайнаго характера и слѣдовательно легко могутъ быть урегулированы (перемѣшиваніемъ или прилитіемъ свѣжаго электролита и т. п.). Труднѣе всего урегулировать вліяніе измѣненія состоянія поверхности соприкосновенія электрода и электролита на величину W . Напримѣръ, при выдѣленіи газовъ не удается механическимъ путемъ вполне устранить вліяніе пузырьковъ газа, покрывающихъ электродъ, на сопротивленіе цѣпи; еще труднѣе бороться съ измѣненіями W , зависящими отъ образованія непроводящихъ пленокъ на поверхности электрода. Эти пленки рѣзко мѣняютъ сопротивленіе цѣпи и иногда ведутъ къ полному прекращенію тока. Такія, образующіяся на границѣ электрода и электролита сопротивленія, носятъ названіе переходныхъ сопротивленій. Извѣстнымъ примѣромъ образованія такой пленки служитъ алюминіевый анодъ. Пленка на алюминіевомъ анодѣ въ растворахъ сѣрнокислыхъ, фосфорнокислыхъ и солей борной кислоты достигаетъ такой прочности, что алюминіевый электродъ служитъ для выпрямленія переменнаго тока, пропускаая только ту фазу тока, для которой алюминій служитъ катодомъ¹⁾. Пе-

¹⁾ Теорія выпрямителя тока дана В. Ф. Миткевичемъ. См. „Электричество“ 1897 и 1901 г.

реходныя сопротивленія образуются на металлическихъ поверхностяхъ (Mg, Zn, Cd, Cu и др.) при образованіи на нихъ плохо проводящихъ токъ нерастворимыхъ окисловъ, основныхъ солей, сѣрнистыхъ соединений и т. п. ¹⁾.

§ 8. Поляризація электродовъ. Второй факторъ, усложняющій примѣненіе формулы № 1 bis, — непостоянство при электролизѣ самой величины E_2 . Возрастаніе обратной электродвижущей силы E_2 при электролизѣ всегда оказывается положительной величиной ²⁾; это возрастаніе, сопровождающееся паденіемъ силы тока, носитъ названіе поляризаціи электродовъ. Въ настоящее время терминъ поляризація примѣняется ко всѣмъ измѣненіямъ обратной э. д. силы, даже и къ тѣмъ, которыя наблюдаются до наступленія замѣтнаго электролиза, т. е. къ случаю образованія двойного Гельмгольцевскаго слоя.

Ослабѣваніе тока при электролизѣ было впервые подмѣчено Деви; оно наблюдалось имъ и его послѣдователями при электролизѣ воды, сопровождающемся выдѣленіемъ газовъ. Поэтому до середины XIX вѣка поляризацію приписывали загадочному вліянію выдѣляющихся газовъ. Впослѣдствіи факты возрастанія обратной э. д. силы становились все многочисленнѣе и естественно, что терминъ поляризація получилъ болѣе общее значеніе. Все это относится также и къ уменьшенію дѣйствующихъ въ электролитическихъ ячейкахъ э. д. силъ ³⁾, т. е. и къ уменьшенію э. д. силъ гальваническихъ

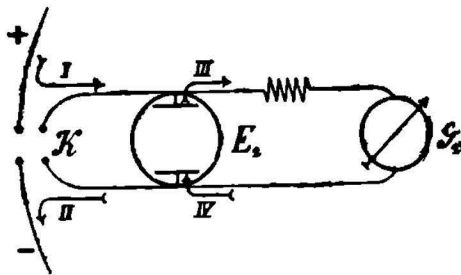
¹⁾ Въ случаяхъ образованія переходныхъ сопротивленій, послѣ измѣненія направленія тока, иногда сначала наблюдается возрастаніе силы тока, связанное съ разѣданіемъ плохопроводящей плѣнки; а затѣмъ, конечно, снова обычное паденіе силы тока, зависящее отъ поляризаціи электродовъ

²⁾ Въ силу принципа: „При дѣйстви силъ, приводящихъ къ равновѣсію, возрастаютъ факторы противудѣйствующіе“. Это положеніе отнюдь нельзя примѣнять къ факторамъ вліяющимъ на скорости самихъ явленій, ибо извѣстно очень много самоускоряющихся процессовъ (взрывы и т. п.). Къ такимъ процессамъ относится и разѣданіе электродной плѣнки токомъ, о чемъ упоминается въ предыдущемъ примѣчаніи.

³⁾ Уменьшеніе работающей положительной э.-д. силы совпадаетъ по эффекту съ увеличеніемъ отрицательной обратной э.-д. силы.

элементовъ и аккумуляторовъ. Терминъ **поляризующійся** элементъ обозначаетъ такой, въ которомъ э. д. сила во время его работы замѣтно уменьшается. Изъ предыдущаго извѣстно, что такими свойствами обладаютъ по преимуществу элементы съ необратимыми электродами. Последнее не исключаетъ поляризаціи въ случаѣ обратимыхъ электродовъ, которая всегда наблюдается при достаточно сильныхъ токахъ (короткомъ замыканіи, см. ниже).

Если начальная величина обратной э. д. силы была равна нулю, тогда ΔE будетъ нѣкоторая новая э. д. сила поляризаціи, развившаяся за время прохожденія тока. Доказать существованіе ΔE , какъ при электролизѣ, такъ и при образованіи двойныхъ Гельмгольцевскихъ слоевъ можно простымъ опытомъ. Достаточно выключить изъ цѣпи переключателемъ K источникъ первоначальной э. д. силы E_1 , тогда стрѣлка гальванометра G_2 (вольтметра) отклонится благодаря дѣйствию ΔE и покажетъ э. д. силу поляризаціи. Обратимъ вниманіе на то, что отклоненіе стрѣлки въ вольтметрѣ будетъ въ ту же сторону, какъ и при прямомъ токѣ, какъ это видно изъ рисунка (фиг. 49). Стрѣлки I и II показываютъ направленіе поляризующаго тока, стрѣлки III и IV показываютъ направленіе тока поляризаціи.



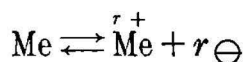
Фиг. 49.

Въ случаѣ двойныхъ Гельмгольцевскихъ слоевъ, образовавшихся при поляризаціи, отклоненіе стрѣлки вольтметра будетъ зависѣть отъ разряда этихъ своеобразныхъ конденсаторовъ.

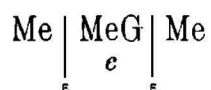
Въ случаѣ предварительнаго электролиза токъ поляризаціи будетъ зависѣть отъ химическаго дальнодѣйствія или іоновъ, или веществъ, накопившихся въ электролитахъ и на

электродахъ, т. е. отъ измѣненія концентраціи электролитовъ или амальгамъ, или, наконецъ, отъ измѣненія концентрацій, растворенныхъ въ платинѣ газовъ. Замѣтимъ, что обратная э. д. сила двойныхъ слоевъ опредѣляется также концентраціей іоновъ въ тонкомъ слоѣ, прилежающемъ къ поверхности электрода; если же появленіе новаго вещества на электродѣ формально считать, какъ измѣненіе его концентраціи отъ нуля до опредѣленной конечной величины, тогда безъ особой натяжки можно сказать, что всѣ явленія поляризаціи связаны съ измѣненіями концентрацій іоновъ и веществъ у электродовъ и на самихъ электродахъ.

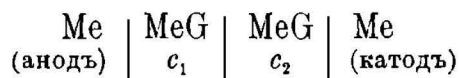
§ 9. Поляризація при одинаковыхъ электрохимическихъ реакціяхъ у обоихъ электродовъ. Простѣйшій случай поляризаціи наблюдается при электролизѣ солей тяжелыхъ металловъ между электродами изъ того же металла, когда у электродовъ совершаются одинаковыя электрохимическія реакціи типа:



т. е., когда схема электролитической ячейки будетъ:



При одинаковой концентраціи соли металла у электрода электродный потенциалъ у обоихъ электродовъ будетъ одинъ и тотъ же. Очевидно, что въ первый моментъ при замыканіи тока обратная э. д. сила будетъ равна нулю, ибо $\varepsilon - \varepsilon = 0$. Въ дальнѣйшемъ при электролизѣ концентрація соли не остается постоянной — у анода она возрастаетъ, у катода уменьшается, слѣдовательно образуется концентраціонная цѣпь:



Величина э. д. силы которой согласно предыдущему будетъ:

$$E_2 = \frac{2\bar{u}}{u+u} \frac{RT}{rF} \log. \text{ nat. } \frac{a_1 c_1}{a_2 c_2}$$

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Если пренебречь изменением электролитической диссоциации, а также разницей в подвижностях ионов, тогда получаются чаще всего применяемые формулы:

$$E_2 = \frac{RT}{rF} \log. \text{ nat. } \frac{c_1}{c_2} . . . \text{ урavn. } \text{ № } 2$$

и для отдельных электродов:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_k &= \frac{RT}{rF} \log. \text{ nat. } \frac{c}{c_2} \\ \Delta E_A &= \frac{RT}{rF} \log. \text{ nat. } \frac{c}{c_1} \end{aligned} \right\} . . \text{ урavn. } \text{ № } 2\text{bis}$$

162550
162551

где ΔE_k и ΔE_A изменение падения потенциала у катода и анода; разница этих величин дает E_2 . Перемагничиванием электролита не всегда достигается уничтожение подобной поляризации; получается впечатление, как будто бы тонкий слой электролита, прилегающий к электроду, находится под действием каких-то сил, удерживающих его у поверхности электрода (вероятно электростатических или капиллярных).

Если поверхность анода при электролизе остается неизменной (в химическом смысле), тогда анодная поляризация не имеет большого значения, ибо предельное возрастание c_1 отвечает насыщенному раствору; а так как для электролиза пригодны только концентрированные растворы, то возрастание ΔE_A редко достигает даже десятой доли вольта. У катода величина c_2 может достигнуть нуля; а следовательно теоретически возможно, что ΔE_k и E_2 сделаются бесконечно большими величинами. Практически, конечно, бесконечно большой поляризации не наблюдается — по двум причинам: во-первых, диффузия и ток приносят все время к электроду вышедшие ионы, во-вторых, как только поляризация у катода достигнет определенной величины, нарушится симметрия в электрохимических реакциях обоих электродов и у катода начнет совершаться какая-либо новая реакция, например, выделение водорода (см. слѣд. §).

Одинаковыя электрохимическія реакціи могутъ совершаться и у двухъ амальгамныхъ или газовыхъ электродовъ, наприѣръ:



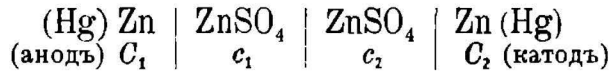
или



или



во всѣхъ подобныхъ случаяхъ при электролизѣ будетъ мѣняться не только концентрація электролита, но и концентрація на электродѣ (Zn, Cl₂, H₂ и т. п.). Получатся элементы типа ¹⁾:



Опять - таки, пренебрегая вліяніемъ электролитической диссоціаціи, а также диффузионной цѣпью, можемъ написать:

$$E_2 = \frac{RT}{rF} \log. \text{ nat. } \frac{C_2 c_1}{C_1 c_2}$$

Практически для поляризаціи имѣютъ значеніе только уменьшающіяся концентрации C_1 и c_2 . Измѣненіе величины c_1 мы уже обсуждали. C_2 также имѣетъ предѣльное значеніе, соотвѣтствующее насыщенной амальгамѣ, когда послѣдняя можетъ быть замѣнена выдѣлившимся металломъ, дальнѣйшее выдѣленіе котораго не вліяетъ на C_2 , а слѣдовательно и на э. д. силу.

§ 10. Послѣдовательность выдѣленія различныхъ іоновъ. Прежде чѣмъ перейти къ вопросу о поляризаціи при различныхъ электрохимическихъ реакціяхъ, должно уяснить вопросъ: при возрастаніи э. д. силы, какіе іоны будутъ выдѣляться и образоваться раньше, а какіе в послѣдствіи, т. е. какіе іоны выдѣляются — соотвѣтственно образуются —

¹⁾ Читателю не трудно воспроизвести подобные же элементы для случая газовыхъ цѣпей.

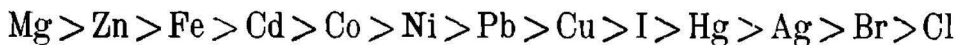
легче и какіе труднѣе. Вспомнимъ, что электролизъ начинается въ тотъ моментъ, когда $E_1 > E_2$ (см. уравнен. № 1 и № 1 bis), т. е. когда дѣйствующая э. д. сила станетъ больше напряженія разложенія. Очевидно, что въ первую очередь начнутъ выдѣляться іоны, дающіе наименьшее напряженіе разложенія, т. е. такіе, для которыхъ разность катоднаго и аноднаго потенциаловъ разложенія дастъ наименьшую величину.

Иными словами: при электролизѣ у катода будутъ выдѣляться катионы, или образовываться анионы, обладающіе наименьшимъ электроднымъ потенциаломъ; а у анода будутъ выдѣляться анионы, или образовываться катионы, дающіе наибольшей электродный потенциалъ.

Остановимся на этомъ основномъ положеніи, — его можно также формулировать:

При электролизѣ въ первую очередь выдѣляются или образуются іоны, требующіе наименьшей траты энергіи ¹⁾. Это правило можно назвать: „правиломъ наименьшей траты энергіи“.

Для катодныхъ процессовъ электродные потенциалы (приводимъ изъ таблицъ XXXIV и XXXV іоны, чаще всего встрѣчающіеся при электролизѣ) располагаются въ слѣдующемъ порядкѣ:



Въ началѣ строки помѣщены іоны труднѣе выдѣляемые

¹⁾ Аналогію можно отыскать въ процессѣ размыванія водой плитки: сначала разрушаются части, оказывающія наименьшее сопротивление, затѣмъ вода размываетъ и болѣе устойчивыя. При очень сильномъ напорѣ, вода сразу захватываетъ и болѣе устойчивыя части. Совершенно также при большихъ E іоны легко выдѣляемые быстро уносятся гальваническимъ токомъ и токъ сразу захватываетъ іоны съ большимъ электроднымъ потенциаломъ (положительнымъ у катода, отрицательнымъ у анода).

на катодѣ; для анодныхъ процессовъ порядокъ этотъ становится обратнымъ ¹⁾.

Для примѣра разберемъ электролизъ смѣси хлористаго магнія, бромистаго цинка и іодистаго кадмія, при одинаковыхъ нормальныхъ концентраціяхъ соотвѣтствующихъ іоновъ.

а) При электролизѣ между платиновыми электродами у катода въ первую очередь начнетъ выдѣляться кадмій ²⁾, а у анода іодъ и вначалѣ напряжение разложенія будетъ 0,96 вольтъ (табл. XXXIV и XXXV), затѣмъ, какъ только іоны Cd и іода выдѣлятся почти нацѣло, и электродвижущая сила поляризаціи (согласно уравн. № 2 bis) возрастетъ на 0,88 вольта до 1,84, начнется выдѣленіе іоновъ цинка ³⁾, брома и т. д.

б) При электролизѣ между цинковыми или кадміевыми электродами, у катода изъ вышеприведенной смѣси солей попрежнему будетъ выдѣляться кадмій, а у анода начнется процессъ растворенія металла, такъ какъ 0,76 (для цинка) или 0,42 (для кадмія) больше электроднаго потенциала брома (—0,54).

в) Возьмемъ еще крайне искусственный случай; но разберемъ его для ясности всего вопроса. Представимъ себѣ, что къ нашему раствору прибавлено у катода брома и хлора, такъ чтобы концентрація ихъ была одинакова. Будемъ теперь производить электролизъ между платиновыми электродами; тогда у катода будетъ идти процессъ образованія іона хлора (потенціалъ наименьшій—1,35), а у анода будетъ выдѣляться іодъ. вмѣсто обратной э. д. силы, мы будемъ имѣть еще рабочій элементъ съ э. д. силой $E_2 = -1,35 - (-0,54) = -0,81$. Въ уравненіи № 1 и № 1 bis— E_2 станетъ положительной величиной равной 0,81 вольтъ.

¹⁾ Водородъ исключенъ изъ этого ряда, ибо выдѣленіе его при электролизѣ опредѣляется наднапряженіемъ (см. §§ 17, 18, 19).

²⁾ Водородъ не будетъ выдѣляться благодаря наднапряженію.

³⁾ При этомъ возможно выдѣленіе водорода вмѣсто іоновъ цинка (при малыхъ концентраціяхъ Zn) и вмѣсто іоновъ магнія (при любыхъ концентраціяхъ).

При примѣненіи правила наименьшей траты энергии должно принимать во вниманіе поправку на концентрацію іоновъ, и на концентрацію вещества на электродѣ (при газахъ и амальгамахъ); эти поправки поддаются теоретическому расчету (см. § 11 урavn. № 3), но кромѣ того, при электролизѣ часто наблюдаются особыя явленія: такъ называемыя наднапряженія (см. ниже), а также явленія пассивности (см. § 15), поправки на вліяніе этихъ факторовъ на напряженія разложенія опредѣляются только эмпирическимъ путемъ.

§ 11. **Общая теорія поляризаціи.** Общимъ случаемъ электролиза при разныхъ электрохимическихъ реакціяхъ у электродовъ будетъ электролизъ въ ячейкѣ, построенной по схемѣ:



т. е. электролизъ воднаго раствора между неактивными электродами (Pt можетъ быть замѣнена золотомъ, углемъ и т. п.). Наиболѣе простымъ случаемъ окажется электролизъ кислоты между платиновыми платинированными электродами. Дѣло въ томъ, что тогда на катодѣ возможенъ единственный процессъ — это выдѣленіе водорода, который протекаетъ на платинированныхъ электродахъ при малыхъ плотностяхъ тока согласно съ теоріей, т. е. не показываетъ замѣтныхъ аномалій (наднапряженій). Слѣдовательно, катодная поляризація опредѣляется концентраціей іоновъ водорода въ электролитѣ и водорода, раствореннаго въ платинѣ — понятно, что и при этомъ возможны явленія пересыщенія платины водородомъ.

Гораздо сложнѣе процессъ на анодѣ; чтобы уяснить его, начнемъ съ изученія случаевъ, когда электролитическая ячейка включается въ цѣпь съ э. д. силой меньше той, которая необходима для разложенія воды, т. е. меньшей чѣмъ э. д. сила элемента Грове (1,1 вольта).

а) Конвекціонные или остаточные токи. Если пропускать черезъ растворъ сѣрной кислоты, при посредствѣ платиновыхъ электродовъ, токъ отъ э. д. силы меньшей одного

вольта, тогда этот токъ долженъ прекратиться послѣ зарядки своеобразныхъ конденсаторовъ, т. е. послѣ образованія двойныхъ Гельмгольцевскихъ слоевъ. На самомъ дѣлѣ токъ не прекращается и чувствительный гальванометръ G_1 (фиг. 48) покажетъ его присутствіе какъ долго бы ни была замкнута цѣпь. Этотъ остаточный или конвекціонный токъ обыкновенно усиливается, если приводить въ движеніе электроды и ослабѣваетъ, если прекратить къ электродамъ доступъ воздуха. Въ послѣднемъ случаѣ ячейку дѣлаютъ въ видѣ балона съ впаянными электродами; изъ балона выкачиваютъ воздухъ и его запаиваютъ. Причиной конвекціоннаго тока является кислородъ, благодаря присутствію котораго каждый платиновый электродъ является кислороднымъ электродомъ, и слѣдовательно въ моментъ замыканія тока имѣется ячейка:



Даже въ сосудѣ съ выкачаннымъ воздухомъ останется нѣкоторое количество кислорода, ибо въ присутствіи паровъ воды выкачиваніе воздуха не можетъ быть доведено до конца. Токъ проходитъ въ первый моментъ черезъ такую ячейку, не встрѣчая обратной э. д. силы; затѣмъ концентрации ΔC измѣняются токомъ до тѣхъ поръ, пока не получится концентраціонная цѣпь (типа Тюрина—Г. Мейера) съ обратной э. д. силой почти равной, дѣйствующей въ цѣпи. Опять-таки и теперь токъ не прекратится. Образовавшееся, благодаря току, нѣкоторое паденіе концентрации кислорода въ сторону катода вызоветъ диффузію кислорода. Концентрація его будетъ уменьшаться у анода и увеличиваться у катода; а токъ будетъ непрерывно возстановлять концентрации — максимальную у анода и минимальную у катода, отвѣчающія дѣйствующей э. д. силѣ. Съ возрастаніемъ э. д. силы возрастетъ и разница концентрацій кислорода, а слѣдовательно — скорость диффузіи и сила остаточнаго тока. Такимъ образомъ $\frac{\Delta I}{\Delta E}$ будетъ всегда небольшой положительной величиной.

б) Общее уравнение поляризации. Общее уравнение поляризации можно написать:

$$E_2 = E + E_{\text{диф.}} \pm \frac{RT}{r_1 F} \log. \text{ nat. } \frac{N_1}{n_1} \pm \frac{RT}{r_2 F} \log. \text{ nat. } \frac{N_2}{n_2}. \text{ ур. № 3}$$

гдѣ E_2 попережнему обратная э.-д. сила; E до начала электролиза будетъ равно E_2 (ибо $E_{\text{диф.}} = 0$; а $N_1 = N_2 = n_1 = n_2 = 1$) и будетъ отличаться отъ E_1 (уравн. № 1) на малую величину $I \Sigma W$, гдѣ I сила конвекціоннаго тока. Съ момента начала электролиза E равно напряженію разложенія. $E_{\text{диф.}}$ зависитъ отъ дифузионной цѣпи, т. е. связано съ разницей концентрацій соприкасающихся электролитовъ (анолита и католита); N_1 ; N_2 ; n_1 и n_2 суть числа, показывающія во сколько разъ увеличились или уменьшились концентраціи на электродахъ и въ электролитахъ; первая двѣ буквы относятся къ концентраціямъ амальгамъ или газовъ въ электродахъ, третья и четвертая—относятся къ концентраціямъ іоновъ. Знаки плюсь или минусъ передъ выраженіемъ, заключающимъ $\log. \text{ nat.}$, ставятся въ зависимости отъ измѣненія N_1 ; N_2 ; n_1 и n_2 . Когда на катодѣ идетъ увеличеніе концентрацій (амальгамъ или водорода, раствореннаго въ платинѣ) передъ соотвѣтствующимъ выраженіемъ ставится знакъ плюсь, ибо одновременно съ возрастаніемъ N_1 и уменьшеніемъ n_1 идетъ возрастаніе поляризации; для анода, обратно, знакъ плюсь соотвѣтствуетъ случаю выдѣленія изъ электролита аніоновъ, а знакъ минусъ образованію въ электролитѣ катионовъ.

Уравненіе № 3 имѣетъ большое значеніе для уясненія процессовъ поляризации и ставитъ вопросъ о поляризации на рациональную почву; однако это уравненіе до сихъ поръ численно не провѣрено, что объясняется трудностью измѣренія концентрацій во время электролиза въ слояхъ электролита, прилегающихъ къ электроду, а также въ поверхностномъ слоѣ электрода (концентрацію газовъ въ платинѣ и металловъ въ амальгамахъ).

с) Зависимость поляризации отъ силы тока. Авторы, изучавшіе зависимость поляризации при разложеніи воды отъ силы тока, въ большинствѣ случаевъ, какъ для анодной,

такъ и для катодной поляризаціи, а также и для измѣненія всей обратной э. д. силы даютъ уравненія вида:

$$E_2 = a + b \lg . I \quad \text{уравн. № 4}$$

гдѣ a и b постоянныя для данного электролита и данной электролитической ячейки величины.

д) Постоянная величина поляризаціи. Уравненіе № 4 имѣетъ только смыслъ въ томъ случаѣ, если допустить, что данной силѣ тока въ данномъ приборѣ отвѣчаетъ нѣкоторая постоянная величина поляризаціи. Въ дѣйствительности это можетъ наступить и наступаетъ только послѣ извѣстной продолжительности электролиза, когда въ электролизёрѣ установится стаціонарное состояніе, и когда всѣ отдѣльныя величины, входящія въ правую часть уравненія № 3, сдѣлаются постоянными. Фактически это наступаетъ благодаря тому, что процессы диффузіи въ электролитахъ, а также выдѣленіе газовъ на электродахъ и т. п. компенсируютъ работу тока. Слѣдующая строка чиселъ показываетъ измѣненіе E_2 отъ времени при электролизѣ нормального раствора сѣрной кислоты, когда примѣнялись параллельные платинированные платиновые электроды въ одинъ квадратный сантиметръ и сила тока въ 0,12 амперъ:

Время въ минутахъ . .	0,25	0,5	1	2	4	8	20	40
E_2 въ вольтахъ . . .	2,30	2,31	2,32	2,33	2,34	2,34	2,35	2,35

На 20-й минутѣ въ приведенномъ примѣрѣ, при силѣ тока 0,12 амперъ получилось постоянное E_2 въ 2,35 вольтъ (для данного прибора).

Послѣднее обстоятельство имѣетъ большое практическое значеніе, такъ какъ электролизъ выгоднѣе всего вести въ условіяхъ постоянства E_2 . Изъ уравненія № 4 видно, что,

при малыхъ измѣненіяхъ силы тока, E_2 остается почти постояннымъ, такъ какъ обычно $a > b$. Отсюда слѣдуетъ (согласно уравн. № 1 bis):

$$\frac{dI}{dE} = W$$

Въ такихъ условіяхъ все приращеніе дѣйствующей въ электризёрѣ э. д. силы идетъ только на преодоленіе сопротивленія, т. е. утилизуется полностью. Кроме того, согласно выше сказанному, сила тока не будетъ ослабѣвать отъ измѣненія E_2 во времени. Понятно, что все это опять-таки ограничено истощеніемъ вещества, подвергнутаго электролизу, — какъ только концентрація этого вещества начнетъ рѣзко мѣняться, исчезнутъ условія для постоянства E_2 . Поэтому патенты и рецепты для электролиза содержатъ не только описаніе приборовъ, не только указанія на среднюю плотность тока, но и указанія на концентраціи электролитовъ.

е) Максимальная величина поляризаціи. Если увеличивать дѣйствующую при электролизѣ э. д. силу, тогда у электродовъ исчерпываются, благодаря возрастанію плотности тока, легко выдѣляющіеся іоны и величина E уравн. № 3 тоже увеличивается, пока не достигнетъ возможнаго максимальнаго значенія, отвѣчающаго, имѣющимся въ электродѣ въ достаточномъ количествѣ, трудно выдѣляемымъ іонамъ. Какъ показали измѣренія (см. слѣдующіе §§), при электролизѣ сѣрной кислоты сначала выдѣляются іоны воды, затѣмъ труднѣе іоны $\overset{2-}{\text{SO}}_4$ и наконецъ труднѣе всего іоны $\overline{\text{HSO}}_4$. Такимъ образомъ E уравн. № 3 въ данномъ случаѣ имѣетъ опредѣленную максимальную величину, соответствующую выдѣленію $\overline{\text{HSO}}_4$. Если бы теперь удалось достигнуть постоянства величинъ $E_{\text{диф.}}$; а также N_1 , N_2 , n_1 и n_2 , тогда удалось бы получить максимальную универсальную величину поляризаціи для даннаго электролита. Оказывается, что N_1 и N_2 зависятъ отъ свойства электрода и даже для различныхъ пластинокъ изъ платины рѣзко мѣ-

няются. Какъ видно изъ уравн. № 3, въ связи съ только-что сказаннымъ, исканіе максимальной поляризаціи не имѣетъ теперь подъ собою какихъ-либо рациональныхъ основаній. Поэтому въ настоящее время ни техника, ни наука на исканіе максимальной поляризаціи времени не тратятъ ¹⁾.

§ 12. **Опредѣленіе напряженій разложенія при помощи узловыхъ точекъ на кривой ($I = f(E_2)$).** Въ предыдущемъ § упоминалось, что $\frac{\Delta I}{\Delta E_1}$ для конвекціонныхъ токовъ бываютъ положительными и малыми величинами. При наступленіи электролиза, какъ показываетъ опытъ, эти величины быстро возрастаютъ. Отсюда слѣдуетъ, что въ моментъ наступленія электролиза кривая, выражающая зависимость силы тока отъ дѣйствующей э. д. силы, образуетъ узловую точку; а такъ какъ при этомъ величина E_2 растеть медленнѣе, чѣмъ E_1 (уравн. № 1), то на кривыхъ, выражающихъ зависимость I отъ E_2 , узловые точки выступаютъ еще рѣзче. Согласно Нернсту такія же узловые точки наблюдаются при замѣнѣ процесса выдѣленія одного іона другимъ—труднѣе выдѣляемымъ. Первые опредѣленные выводы въ этой области сдѣланы въ 1889 г. Pellat. Уравненіе № 1 можно написать:

$$E_1 = E_2 + I \Sigma W$$

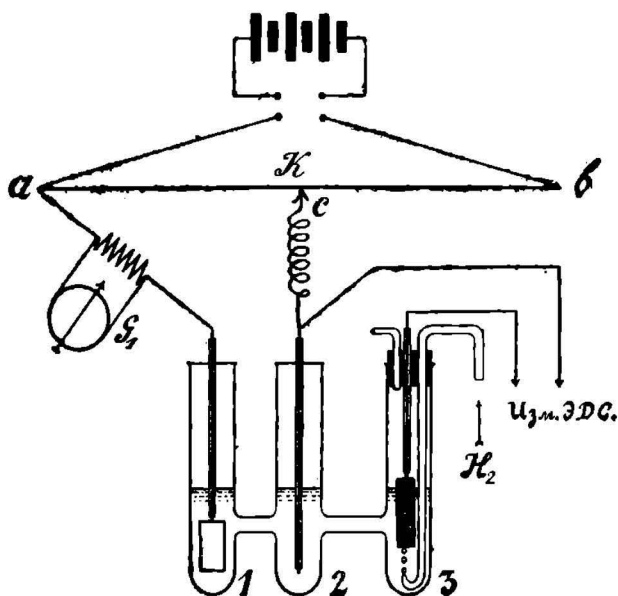
При малыхъ I (конвекціонные токи) E_1 мало отличается отъ E_2 ; но какъ только E_1 сдѣлалось больше \mathfrak{M} , соответствующей э. д. силѣ напряженія разложенія, I становится замѣтной величиной, а слѣдовательно, какъ пишетъ Pellat: „пока E_1 меньше \mathfrak{M} стрѣлка гальванометра ²⁾“ (при замыканіи тока) „сначала испытываетъ отклоненіе, отвѣчающее заряду поляризаціи, колеблется, затѣмъ останавливается въ положеніи близкомъ къ нулю; но какъ только E_1 станетъ больше \mathfrak{M} ,

¹⁾ Это замѣчаніе, какъ и слово „рациональный“ предыдущей фразы, относятся къ настоящему состоянію науки. Въ будущемъ могутъ быть детально изучены вопросы о диффузіи газовъ, растворенныхъ въ твердыхъ тѣлахъ, тогда проблема о максимальной поляризаціи можетъ снова стать на рациональную почву.

²⁾ G_1 фиг. 48.

стрѣлка гальванометра испытываетъ постоянное отклоненіе относительно очень большое“.

Впослѣдствіи методъ Pellat былъ разработанъ и новѣйшее расположеніе приборовъ можетъ быть схематически представлено на фиг. 50. Электролитическая ячейка состоитъ изъ двухъ сообщающихся сосудовъ 1 и 2; электродъ сосуда 2 является изучаемымъ, а электродъ сосуда 1 только вспомогательнымъ. Обычно вспомогательнымъ электродомъ служить водородъ — платиновый электродъ, но онъ съ успѣхомъ можетъ быть замѣненъ любымъ обратимымъ электродомъ. При

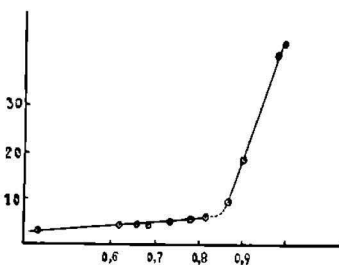


Фиг. 50.

электролизѣ сѣрной кислоты, во избѣжаніе начальной дифузионной цѣпи, лучше всего брать *большой* электродъ типа *c* стр. 250 (съ сѣрной кислотой и сѣрнокислой закисью ртути). Изучаемый электродъ въ цѣляхъ измѣренія его электроднаго потенціала соединенъ съ электродомъ сосуда 3; опять-таки большинство изслѣдователей пользовались водороднымъ электродомъ, однако при замѣнѣ 1-го водороднаго электрода другимъ нормальнымъ электродомъ и 3-ій электродъ для простоты слѣдуетъ замѣнять подобнымъ же.

Поляризація электрода 2 производится э. д. силой аккумуляторовъ съ коммутаторомъ *K* для измѣненія направленія тока.

Аккумуляторы даютъ определенное паденіе потенціала въ проводникѣ ab , отъ котораго подвижнымъ контактомъ c отвѣтвляется переменная э. д. сила къ электродамъ 1 и 2. Сила тока, дѣйствующая на поверхность электрода 2 (величина I), измѣряется гальванометромъ G_1 ; а поляризація того же электрода измѣряется посредствомъ не измѣненнаго токомъ электрода 3, при помощи отвѣтвлений къ измѣрительнымъ приборамъ (вольтметръ или, точнѣе, компенсаціонный приборъ; какъ описано на стр. 188. На фиг. 50 „Изм. ЭДС.“). По оси ординатъ наносятъ величины I , по оси абсциссъ величины E_2 , тогда получаются кривыя подобныя приведенной на фиг. 51. Последняя фигура даетъ кривую для катодной поляризаціи, при выдѣленіи кадмія (данныя Соеһп'а) изъ комплексной его соли, образовавшейся при раствореніи сѣрнооксида кадмія въ избыткѣ ціанистаго калия; электродами служили небольшія проволоки изъ платины. По оси ординатъ отложены показанія чувствительнаго гальванометра, а по оси абсциссъ вольты даннаго электрода по отношенію къ водородному, измѣренныя въ компенсаціонномъ приборѣ. Потенціалъ выдѣленія кадмія (около 0,85) лежитъ выше его электроднаго потенціала, благодаря очень малой концентраціи іоновъ кадмія въ растворѣ его комплексной соли. Подобнымъ образомъ могутъ быть изучены и анодныя кривыя поляризаціи и найдены потенціалы выдѣленія аніоновъ. Алгебраическая сумма потенціаловъ выдѣленія катионовъ и аніоновъ даетъ напряженіе разложенія даннаго электролита.



Фиг. 51.

Какъ видно изъ фиг. 51 (нами выбранъ болѣе или менѣе характерный случай), методъ определенія напряженій разложенія не отличается большой точностью и въ большинствѣ случаевъ трудно ручаться за величины меньшія одной десятой вольта, такимъ образомъ вопросъ о поправкѣ на диффузіонную цѣпь почти всегда отпадаетъ.

Приводимъ въ табл. ХІІ нѣкоторыя характерныя данныя для напряженій разложенія, полученныя Le Blanc въ 1890 г.

Т а б л и ц а XLI.

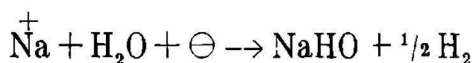
Напряженіе разложенія солей.

	Вольты.		Вольты.
ZnSO ₄	2,35	NiSO ₄	2,09
ZnBr ₂	1,80	NiCl ₂	1,85
CdSO ₄	2,03	CoSO ₄	1,92
Cd(NO ₃) ₂	1,98	CoCl ₂	1,78
CdCl ₂	1,88	Pb(NO ₃) ₂	1,52
		AgNO ₃	0,70
Напряженіе разложенія кислотъ.			
H ₂ SO ₄	1,67	HCl	1,31
HNO ₃	1,69	H ₂ C ₂ O ₄	0,95
H ₃ PO ₄	1,70	HBr	0,94
C ₂ H ₃ ClO ₂	1,72	HI	0,52
Напряженіе разложенія основаній.			
NaHO	1,69	CH ₃ NH ₃ HO	1,75
KHO	1,67	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ HO	1,68
NH ₄ HO	1,74	(CH ₃) ₄ NHO	1,74

Разсматривая данныя таблицы XLI легко замѣтитъ характерную величину, колеблющуюся отъ 1,67 до 1,75 вольта. Видно, что каждый разъ, когда отсутствуют легче выдѣляющіеся аніоны ($\bar{\text{Cl}}$, $\bar{\text{Br}}$ и $\bar{\text{I}}$ и т. п.) ею опредѣляется анодная поляризація. Эта величина наблюдается непосредственно для всѣхъ кислотъ съ трудно выдѣляемыми аніонами (SO_4^{2-} , $\bar{\text{NO}}_3$ и т. п.) и для всѣхъ щелочей. Очевидно, что она можетъ соотвѣтствовать только выдѣленію іоновъ воды, т. е. H^+ и OH^- .

НО. Въ случаѣ солей тяжелыхъ металловъ наблюдаются (благодаря малой концентраціи іоновъ водорода и наднапряженію) величины близкія къ суммѣ электроднаго потенциала даннаго металла съ величиной 1,67. Напряжение разложенія для сѣрнокислаго цинка найдено 2,35 вольта; а вычисляется (согласно табл. XXXIV) $0,76 + 1,67 = 2,43$; для азотнокислаго серебра найдено 0,70; а вычисляется $-0,8 + 1,67 = 0,87$ вольта. Такимъ образомъ очевидно, что согласно даннымъ Le Blanc величина 1,67 является напряженіемъ разложенія, необходимыми для выдѣленія іоновъ воды.

§ 13. Первичное и вторичное разложеніе воды. Первичнымъ разложеніемъ воды называется тотъ случай электролиза, когда водородъ и кислородъ получаются непосредственно изъ іоновъ воды; а вторичнымъ, когда эти газы образуются благодаря реакціямъ между водой и іонами, выдѣляющимися у электродовъ. До выясненія процесса электропроводности водныхъ растворовъ считали разложеніе воды токомъ за первичный процессъ. Когда выяснилось, что токъ проводятъ іоны растворенныхъ въ водѣ веществъ, тогда процессъ разложенія воды стали считать вторичнымъ, т. е. стали писать электрохимическія реакціи для катода по типу ¹⁾:

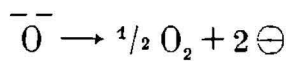


а для анода электрохимическія реакціи, приведенныя въ § 2 для іоновъ $\overset{2-}{\text{SO}_4}$ и $\overset{-}{\text{NO}_3}$ и т. п.

Въ настоящее время, на основаніи данныхъ для напряженій разложенія (табл. XLI) можно съ увѣренностью сказать, что у платиновыхъ электродовъ въ случаѣ кислотъ и щелочей непосредственно выдѣляются іоны водорода, а у платинового анода сначала аніоны воды (по всей вѣроятности НО), за это говоритъ одинаковость напряженій разложенія ряда щелочей и кислотъ. Такимъ образомъ элек-

¹⁾ Конечно, безъ знака электрона, введеніе котораго въ уравненія составляетъ результатъ новѣйшихъ обобщеній.

тролизъ водныхъ растворовъ съ э. д. силой близкой къ 1,7 вольта должно считать за первичный процессъ разложенія воды. Послѣдняя величина значительно больше э. д. силы кислородъ-водороднаго элемента Грове; между тѣмъ, казалось бы, она должна была быть равной ей, если только процессъ разложенія воды является обратимымъ процессомъ. Еще Гельмгольцъ обратилъ вниманіе на расхожденіе теоретическихъ ожиданій въ этой области (напряженія разложенія около 1,1 вольта) и измѣренной имъ величины э. д. силы, необходимой для выдѣленія пузырьковъ водорода и кислорода на электродахъ ¹⁾. А. П. Соколовъ въ 1896 г. первый, производя электролизъ примѣненіемъ элемента Гельмгольца съ э. д. 1,072 вольта, замѣтилъ асимметрію въ процессѣ разложенія воды при неодинаковыхъ электродахъ. Повидимому эти изслѣдованія заставили Нернста совмѣстно съ Глазеромъ изучить электролизъ съ электродами не одинаковой величины (однимъ очень большимъ, другимъ очень маленькимъ). При большемъ анодѣ удалось подмѣтить на маленькомъ катодѣ—платиновомъ остріѣ выдѣленіе пузырьковъ газа при э. д. силѣ около 1,1 вольта. Упомянутые авторы предполагаютъ, что подмѣченный ими электролизъ отвѣчаетъ процессу выдѣленія іона кислорода на анодѣ ²⁾ по типу:



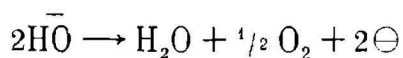
и считаютъ электродный потенціалъ для этого процесса около 1,1 вольта, т. е. равнымъ э. д. силѣ элемента Грове.

Согласно тѣмъ же авторамъ электродный потенціалъ 1,55

¹⁾ Гельмгольцъ нашелъ величины, колеблющіяся отъ 1,64 до 1,78; Caspari въ 1899 г. и позднѣе Rothe въ 1904 г. методомъ узловыхъ точекъ нашли эту величину значительно меньшей, чѣмъ Le Blanc и Гельмгольцъ, именно 1,55 вольта.

²⁾ Большой анодъ, согласно мнѣнію этихъ авторовъ, какъ бы достаточенъ, чтобы при малой плотности тока использовать ничтожную концентрацію іона $\bar{\bar{O}}$.

до 1,07 вольта (въ зависимости отъ условій опыта) соотвѣтствуетъ электрохимической реакціи:



Позднѣе Rothé вполне подтверждаетъ наблюденіе А. П. Соколова, однако не соглашается съ выводами Нернста. Rothé пишетъ ¹⁾: „электродвижущая сила поляризаціи платиновыхъ электродовъ измѣняется совершенно непрерывно, возрастая до 1,55 вольта“. Если электроды не одинаковой величины, тогда первое время наблюдается замѣтный электролизъ и въблизи одного вольта, однако, выждавъ нѣкоторое время, можно убѣдиться, что электролизъ прекращается. Причину такого временнаго электролиза авторъ объясняетъ постепенной поляризаціей большого электрода кислородомъ, т. е. своего рода временной конвекціей, необходимой для насыщенія кислородомъ большого платинового электрода ²⁾.

Такимъ образомъ въ настоящее время будетъ вѣрнѣе считать, что электролизъ воды наступаетъ не ниже 1,55 вольта; а разницу между э. д. силой элемента Грове и 1,55 считать какъ наднапряженіе на анодѣ, необходимое для выдѣленія кислорода ³⁾.

Если повышать дальше э. д. силу, тогда при электролизѣ сѣрной кислоты, какъ только э. д. сила поляризаціи достиг-

¹⁾ Annales de chimie et de physique (VIII sér.) I, стр. 329, 1904 г.

²⁾ Сила конвекціоннаго тока возрастаетъ приблизительно пропорціонально размѣрамъ электродовъ. Теперь, чтобы понять объясненіе, предложенное Rothé, представимъ себѣ электролизъ въ двухъ послѣдовательныхъ ячейкахъ—одной съ очень большими платиновыми электродами и другой съ очень малыми. Очевидно, что возможенъ случай, когда токъ данной силы будетъ конвекціоннымъ для первой ячейки, а во второй будетъ вызывать электролизъ. При одномъ большомъ и одномъ маломъ электродѣ замѣтная конвекція будетъ только непосредственно послѣ замыканія тока, она и вызоветъ выдѣленіе пузырьковъ газа на маломъ электродѣ.

³⁾ Возможны и другія объясненія, напримѣръ, что та же конвекція понижаетъ э.-д. силу элемента Грове съ 1,55 вольта до опытно наблюдаемой.

нетъ 1,9 вольта, снова замѣчается возрастание $\frac{\Delta I}{\Delta E_2}$. Положеніе новой узловой точки приписываютъ электрохимической реакціи:

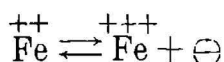


и считаютъ, что начиная съ 1,9 вольта наступаетъ вторичное разложеніе воды. При 2,6 вольта замѣчается снова увеличеніе $\frac{\Delta I}{\Delta E_2}$, что объясняется разрядомъ $\overline{\text{HSO}}_4$.

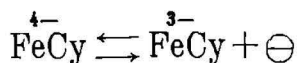
Такимъ образомъ до 1,9 вольта при электролизѣ сѣрной кислоты идетъ первичное разложеніе воды, а выше начинается вторичное. Технически разложеніе воды ведутъ съ э. д. силой отъ 2,7 до 3,0 вольтъ, слѣдовательно при этомъ кислородъ выдѣляется какъ вторичный продуктъ.

§ 14. Электролизъ въ присутствіи іоновъ различной степени окисленія. Когда іоны могутъ мѣнять свою валентность, тогда при электролизѣ часто наблюдаются у катода процессы возстановленія іоновъ, а у анода—окисленіе.

Опредѣленность и ясность опять-таки получается только при знаніи соотвѣтствующихъ электрохимическихъ реакцій, напримѣръ:



или



также необходимо знаніе, отвѣчающихъ этимъ реакціямъ, электродныхъ потенціаловъ.

Производя химическіе анализы веществъ у электродовъ до и послѣ прохожденія тока, опредѣляютъ, происшедшія благодаря току, химическія измѣненія и, зная количество прошедшаго электричества, дѣлаютъ выводъ о совершившейся электрохимической реакціи. Установивъ электрохимическую реакцію, изучаютъ зависимость электроднаго потенціала отъ концентрацій возстановителя и окислителя, участвующихъ въ ней, и при помощи формулы Петерса (стр. 282., уравн. № 8) вычисляютъ электродный потенціалъ

для нормальной концентрации іоновъ. Подставляя въ уравненіе Петерса вмѣсто c_1 и c_2 единицу, получаемъ для нормального электроднаго потенциала (при концентраціяхъ восстановителя и окислителя равныхъ единицѣ):

$$\epsilon_h = \frac{RT}{F} \log. \text{nat. } K$$

Изъ послѣдней формулы въ связи съ уравненіемъ Петерса слѣдуетъ:

$$\epsilon = \epsilon_h + \frac{RT}{F} \log. \text{nat. } \frac{c_1}{c_2}$$

Къ табл. XLII приведены нѣкоторыя электрохимическія реакція и соотвѣтствующіе нормальные электродные потенциалы (ϵ_h).

Т а б л и ц а XLII.

	ϵ_h вольты.
$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \ominus$	-0,17
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \ominus$	-0,40
$\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++} + \ominus$	-0,75
$\text{Hg}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{++} + \ominus$	-0,92
$\text{Co}^{++} \rightleftharpoons \text{Co}^{+++} + \ominus$	-1,8
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{++} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Pb}^{4+} + \ominus$	-1,8

Данныя табл. XLII показываютъ, что въ гальваническомъ элементѣ, составленномъ изъ водородъ-платиноваго элек-

трода и другого платинового электрода, у котораго будетъ находиться смѣсь нормальныхъ концентрацій окислителей и восстановителей, соотвѣтствующей электрохимической реакціи, водородъ у перваго электрода будетъ переходить въ іонное состояніе, а у втораго электрода будетъ совершаться процессъ восстановления. Иными словами, всѣ приведенныя смѣси при нормальной концентраціи іоновъ являются окислителями по сравненію съ водороднымъ электродомъ. Очевидно также, что окислителями, дѣйствующими сильнѣе кислороднаго электрода, оказываются только двѣ послѣднія реакціи табл. XLII-ой.

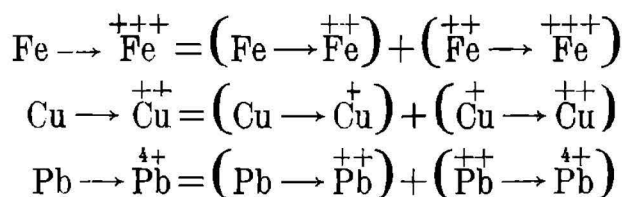
Величины электродныхъ потенциаловъ, приведенныя въ послѣдней таблицѣ, еще не достаточны для опредѣленнаго рѣшенія вопроса о катодномъ процессѣ, ибо кромѣ процессовъ восстановления у катода могутъ совершаться процессы выдѣленія іоновъ. Въ таблицѣ XXXIV имѣются данныя для потенциаловъ выдѣленія металла изъ одной степени окисленія (напримѣръ $\overset{++}{\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe}$), но не хватаетъ данныхъ для потенциаловъ выдѣленія изъ другихъ степеней окисленія (напримѣръ $\overset{+++}{\text{Fe}} \rightarrow \text{Fe}$).

Непосредственное опредѣленіе нормальнаго электроднаго потенциала для іона любой степени окисленія требуетъ знанія его концентраціи у электрода. Въ большинствѣ случаевъ для іоновъ не той степени окисленія, какая приведена въ табл. XXXIV, это недоступно, такъ какъ при прилитіи къ электродамъ солей высшей степени окисленія ¹⁾ у поверхности металла совершаются самопроизвольныя химическія реакціи, рѣзко мѣняющія концентрацію іоновъ. Напримѣръ, у поверхности свинца соли высшей степени окисленія (соли $\overset{4+}{\text{Pb}}$, вообще неустойчивые) переходятъ въ соли низшей степени окисленія, и мы лишены возможности опредѣлить,

¹⁾ При низшихъ степеняхъ окисленія можетъ оказаться возможнымъ непосредственное измѣреніе электродныхъ потенциаловъ, такъ напримѣръ, имѣются данныя для $\text{Cu} \mid \overset{+}{\text{Cu}}$, которыя вполне подтверждаютъ результаты, вычисленные посредствомъ излагаемой ниже теоріи.

какова та ничтожная концентрація іонів свинца, которая остается въ видѣ Pb^{4+} .

Законъ независимости величины максимальной работы (при обратимыхъ процессахъ) отъ пути, по которому эта работа совершается ¹⁾, позволяетъ вычислить интересующія насъ величины. Пользуясь этимъ закономъ можно составить слѣдующія уравненія для свободной энергіи:



словами: свободная энергія электрохимической реакціи лѣвой части равенства равна суммѣ свободныхъ энергій реакцій правой части равенства.

Свободную энергію электрохимической реакціи можно вычислить изъ произведенія электроднаго потенциала на соотвѣтствующее число кулоновъ. При расчетѣ на граммъ-молекулу число кулоновъ равно rF .

Пользуясь данными таблицы XXXIV и XLII, подставляя въ вышенаписанныя реакціи соотвѣтствующія свободныя энергіи (F въ правой и лѣвой части равенства пропущены) получаемъ:

для іоновъ желѣза $3x = 2 \times 0,5 - 0,75$; $x = 0,08$,

т. е. электродный потенциалъ для $Fe | Fe^{+++}$ равенъ 0,08 вольта;

для іоновъ мѣди $2 \times -0,34 = x - 0,17$; $x = -0,51$,

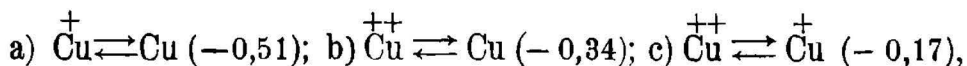
т. е. электродный потенциалъ для $Cu | Cu^+$ равенъ $-0,51$ вольта;

для іоновъ свинца $4x = 2 \times 0,12 - 2 \times 1,8$; $x = -0,84$,

т. е. электродный потенциалъ для $Pb | Pb^{4+}$ равенъ $-0,84$ вольта

¹⁾ Иначе возможно было бы непрерывное накопленіе работы тѣмъ, что прямой процессъ направлялся бы въ сторону большаго полученія работы, а обратный въ сторону меньшей потери.

Примѣнимъ полученныя данныя къ рѣшенію вопроса, что должно произойти у катода при электролизѣ мѣднаго купороса. Напомнимъ три возможныя электрохимическія реакціи и соотвѣтствующіе электродные потенциалы:



Въ растворѣ въ первый моментъ по прилитіи къ электроду мѣднаго купороса не имѣется солей закиси мѣди, благодаря этому электродный потенциалъ реакціи $\overset{++}{\text{Cu}} \rightarrow \overset{+}{\text{Cu}}$ будетъ значительно пониженъ и станетъ значительно меньше — 0,34, слѣдовательно согласно правилу § 10 въ первый моментъ электролиза у катода начнется образованіе іоновъ закиси мѣди. Присутствіе послѣднихъ іоновъ въ нейтральномъ электролитѣ обнаруживается тѣмъ, что, благодаря гидролизу, на катодѣ выдѣляется Cu_2O . Въ кислыхъ растворахъ осажденія закиси мѣди обычно не наблюдается, ибо раньше устанавливаются такія концентраціи іоновъ, что электродные потенциалы всѣхъ трехъ электрохимическихъ реакцій выравниваются, и совершается процессъ выдѣленія мѣди на катодѣ, или путемъ — $\overset{++}{\text{Cu}} \rightarrow \text{Cu}$, или путемъ $\overset{++}{\text{Cu}} \rightarrow \overset{+}{\text{Cu}} \rightarrow \text{Cu}$. Работа, отвѣчающая обоимъ путямъ, будетъ $2 F \epsilon$; гдѣ ϵ , благодаря равенству въ данныхъ условіяхъ электродныхъ потенциаловъ, одна и та же величина для обоихъ процессовъ.

§ 15. **Скорость электрохимическихъ реакцій.** Иногда на анодѣ наблюдается аномальный ходъ электролиза, т. е. наблюдается образованіе іона, не отвѣчающаго правилу § 10, а труднѣе образующагося, обладающаго меньшимъ электроднымъ потенциаломъ. Нѣкоторыми авторами указывается, что причиной тому могутъ быть различныя удѣльныя скорости образованія іоновъ. Это допущеніе, признающее существованіе извѣстныхъ трений при совершеніи электрохимическихъ реакцій, требуетъ въ настоящее время еще теоретической и опытной разработки. Къ нему можно прибѣгать только за неимѣніемъ болѣе простыхъ объясненій для подмѣченныхъ явленій.

Соотвѣтствующіе примѣры можно привести изъ изученія анодной поляризаціи желѣза, хрома и др. пассивныхъ металловъ. При очень малыхъ э. д. силахъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ эти металлы (въ активномъ состояніи) растворяются на анодѣ, образуя соотвѣтствующіе іоны; но какъ только э. д. сила достигаетъ опредѣленной величины, реакція растворенія металла прекращается и замѣняется аномальной, т. е. выдѣленіемъ на анодѣ кислорода, какъ говорятъ, металлы становятся пассивными (см. ниже). Чтобы объяснить эту аномалію Le Blanc предложилъ принять, что процессъ образованія іоновъ пассивныхъ металловъ совершается такъ медленно, что при замѣтныхъ плотностяхъ тока (отвѣчающихъ большей э. д. силѣ) онъ замѣняется быстро идущимъ процессомъ выдѣленія кислорода. Ниже, въ соотвѣтствующей главѣ, приведена попытка объяснить явленія пассивности простымъ образованіемъ пленки окисловъ.

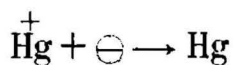
§ 16. **Деполаризаторы и поляризаторы.** Съ описаннымъ въ предъидущемъ § не слѣдуетъ смѣшивать явленій, связанныхъ со скоростями диффузіи іоновъ въ электролитахъ у электродовъ. Послѣднее наиболѣе характерно вырисовывается въ присутствіи у электрода, такъ называемыхъ, деполаризаторовъ. Иногда деполаризаторы рассматриваются какъ ускорители процессовъ, способствующихъ образованію тока ¹⁾. На самомъ дѣлѣ деполаризаторъ составляетъ только матеріалъ для новой электрохимической реакціи, а также мѣняетъ э. д. силу въ сторону выгодную для данныхъ цѣлей. Деполаризаторами почти исключительно бывають возстановители или окислители, а также малорастворимыя соли ²⁾.

¹⁾ Въ отдѣльныхъ случаяхъ это возможно, тогда, повидимому, ускоряется обычно не процессъ образованія электрона, а только химическая сторона реакціи, такъ напримѣръ, присутствіе азотистой кислоты способствуетъ ускоренію реакціи раскисленія азотной кислоты у катода.

²⁾ Вліяніе электрода на величину потенциала выдѣленія иногда тоже обозначаютъ крайне растяжимымъ терминомъ деполаризаторъ. Напримѣръ, многіе металлы легче выдѣляются на ртутномъ катодѣ. Здѣсь дѣло, опять-таки, не въ измѣненіи удѣльной скорости реакціи, а въ измѣненіи самой величины электроднаго потенциала.

Для примѣра вернемся къ разложенію между платиновыми электродами воды подкисленной сѣрной кислотой. Въ цѣпь съ небольшимъ сопротивленіемъ включимъ аккумуляторъ ($E_1=2$ вольтамъ) и милліамперметръ; сила тока, при $\Sigma W = 10$ омамъ и $E_2 = 1,7$ вольта (см. § 12), согласно уравн. № 1 будетъ 0,03 ампера. Теперь прильемъ къ катоду деполяризаторъ-окислитель съ электроднымъ потенциаломъ—1 вольтъ, E_2 станетъ равнымъ 0,7 вольта, и при прежнемъ сопротивленіи цѣпи сила тока возрастетъ до 0,13 ампера. При дальнѣйшемъ прохожденіи тока электродный потенциалъ катода не останется постояннымъ (—1 вольтъ) и начнетъ измѣняться, благодаря возстановленію окислителя (согласно формулѣ Peters'a). Паденіе силы тока будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ быстрѣе окислитель будетъ диффундировать къ поверхности катода. Очевидно, что удѣльная скорость самой электрохимической реакціи какъ таковой въ смыслѣ скорости отдачи электроду электрона не мѣняется, токъ же слабѣетъ только потому, что исчезаетъ необходимый матеріалъ для электрохимической реакціи и при этомъ растетъ обратная э. д. сила.

Въ гальваническихъ элементахъ значеніе деполяризаторовъ имѣютъ окислители (см. слѣдующую главу) и осадки мало-растворимыхъ солей. Напримѣръ, въ элементѣ Clark'a деполяризаторъ — твердый осадокъ Hg_2SO_4 — долженъ поддерживать постоянную концентрацію іоновъ ртути, притомъ достаточную, чтобы у катода шла электрохимическая реакція выдѣленія металлической ртути, а не реакція выдѣленія водорода. Короткое замыканіе элемента Clark'a приведетъ къ его поляризаціи, но эта поляризація зависитъ не отъ того, что уменьшится удѣльная скорость электрохимической реакціи:



а отъ того, что измѣнится электродный потенциалъ катода, благодаря уменьшенію концентраціи іоновъ ртути, вызванной ихъ быстрымъ осажденіемъ и не восполненной диффузіей.

Деполяризаторами, какъ уже сказано, будутъ у катода окислители, а у анода—возстановители. Очевидно, можно съ

полнымъ правомъ окислители, прилитые къ аноду, или возстановители, прилитые къ катоду, назвать поляризаторами. Ихъ присутствіе будетъ мѣнять потенціалы выдѣленія въ сторону невыгодную для электролиза. Обращаемъ вниманіе на слѣдующій парадоксъ: чѣмъ сильнѣе окислитель, тѣмъ легче онъ разлагается съ выдѣленіемъ кислорода, но тѣмъ труднѣе изъ него выдѣлится токомъ кислородъ на анодѣ (тѣмъ выше его окислительный потенціалъ); подобное имѣетъ мѣсто и для выдѣленія водорода изъ возстановителя на катодѣ. Объясняется это закономъ максимальной работы, ибо химически выдѣлившійся кислородъ уже потерялъ часть свободной энергіи; а анодный кислородъ, растворенный въ платинѣ и показывающій электродный потенціалъ окислителя, обладаетъ всей полнотой свободной энергіи окислителя. То же относится и къ водороду на катодѣ ¹⁾.

§ 17. **Наднатряженіе.** Выше нѣсколько разъ упоминалось, что при выдѣленіи газовъ на электродахъ наблюдаются аномаліи, которыя называются наднатряженіемъ. Согласно теоріи должно ожидать, что на любыхъ электродахъ для одного и того же электролиза натряженіе выдѣленія газа должно быть одно и то же ²⁾, если только процессъ выдѣленія газа является обратимымъ и происходитъ при постоянномъ внѣшнемъ давленіи. На самомъ дѣлѣ опытъ показываетъ, что, при замѣнѣ однихъ электродовъ другими, потенціалы выдѣленія одного и того же газа рѣзко варіируются. Нормальная величина для потенціала выдѣленія газа при обратимыхъ процессахъ должна совпасть съ его электроднымъ потенціаломъ; на самомъ дѣлѣ наблюдаются значительно большія величины. Увеличеніе потенціала выдѣленія газа по сравненію съ нормальной величиной носитъ названіе наднатряженія.

Для водорода нормальный потенціалъ выдѣленія наблюдается только на платиновыхъ платинированныхъ электродахъ

¹⁾ Этимъ, по всей вѣроятности, объясняются многія случаи дѣйствія водорода *in statu nascendi*.

²⁾ Требованіе правила постоянства наибольшей работы при обратимыхъ процессахъ.

при небольшихъ плотностяхъ тока. Въ зависимости отъ условий опыта разные авторы даютъ разныя величины для над-напряженій. Coehn (1901 г.) опредѣляетъ величины над-напряженій при электролизѣ растворовъ нормальной сѣрной кислоты методомъ узловыхъ точекъ (табл. XLIII—Данныя Coehn'a). Caspari въ 1899 г. опредѣлялъ величины над-напряженій, наблюдаемыя въ моментъ выдѣленія перваго пузырька водорода изъ нормальныхъ растворовъ сѣрной кислоты, измѣряя соответствующую э. д. силу поляризации (табл. XLIII—Данныя Caspari). Tafel (1905 г.) пропускалъ токъ опредѣленной плотности (около 0,1 амп. на квадр. сант.) между платиновымъ и изучаемымъ катодомъ и измѣрялъ э. д. силу поляризации послѣдняго, сравнивая съ нормальнымъ водороднымъ электродомъ. Полученныя такимъ образомъ

Т а б л и ц а XLIII.

Материалъ катода ¹⁾ .	Данныя Coehn'a.	Данныя Caspari.	Данныя Tafel.
1) Pt (платиниров.) .	0,0	0,0	0,07
2) Au	0,05	0,02	0,95
3) Pd	—0,26 ²⁾	0,46	—
4) Fe (электрол. NaHO).	0,03	0,08	—
5) Ni	0,14	0,21	0,74
6) Cd	—	0,48	1,22
7) Pb	0,36	0,64	1,23—1,30
8) Cu	0,19	0,23	0,79
9) Ag	0,07	0,15	0,93
10) Hg	0,44	0,78	1,30

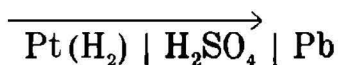
¹⁾ Во всѣхъ случаяхъ электролитомъ служила сѣрная кислота, за исключеніемъ опытовъ съ Fe-катодомъ.

²⁾ Отрицательная величина объясняется взаимодействіемъ между водородомъ и палладіемъ.

УДУНТ
(ИПБТ)

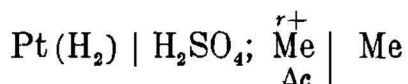
величины Tafel считалъ за наднапряжение (табл. XLIII—Данныя Tafel). Какъ и слѣдовало ожидать данныя Соеhn'a оказываются наименьшими величинами, такъ какъ возростаніе величины $\frac{\Delta I}{\Delta E_2}$ и соотвѣтствующая тому узловая точка на кривой $[I = f(E_2)]$ наблюдаются раньше, чѣмъ выдѣлится достаточное количество водорода, чтобы сталъ замѣтенъ его пузырькъ. Что касается данныхъ Tafel, то они несомнѣнно еще включаютъ величины поляризаціи, зависящей отъ пересыщенія металла водородомъ.

Причину наднапряженія ищутъ въ неспособности металла поглощать водородъ; чѣмъ меньше водородъ поглощается металломъ, тѣмъ легче, еще до начала замѣтнаго электролиза, можетъ наступить пересыщеніе и тѣмъ больше будетъ наднапряжение. Данныя Tafel въ общемъ согласуются съ такимъ предположеніемъ, ибо Hg; Cd и Pb даютъ почти одинаковыя величины; дѣйствительно, водородъ въ этихъ металлахъ почти не растворяется ¹⁾, а Pt, въ которой водородъ обильно растворяется, даетъ наименьшую величину. Въ данныхъ Соеhn'a и Caspari можно замѣтить, что величины наднапряженій для первыхъ, отдѣленныхъ въ таблицѣ чертой, пяти металловъ тоже опредѣляются растворимостью водорода въ металлѣ. Величины наднапряженій для Cd; Pb; Cu; Ag, а также Hg всѣ выше ихъ электродныхъ потенциаловъ. Это наводитъ на простую мысль, что для выдѣленія водорода на этихъ металлахъ необходимо прежде всего преодолѣть паденіе потенциала на границѣ металла и электролита. Очевидно, что токъ не можетъ пойти, если э. д. сила, вызывающая его, не будетъ больше, чѣмъ алгебраическая сумма паденій потенциала на границахъ электродъ и электролитъ. Чтобы пропустить токъ въ направленіи стрѣлки черезъ комбинацію:



¹⁾ Относительно Pb имѣются указанія о незначительной растворимости въ немъ H₂.

нужна э. д. сила, соответствующая данному элементу. Въ виду малой концентраціи іоновъ металла (свинца) у катода, необходимая для этого э. д. сила будетъ больше электроднаго потенціала соответствующаго металла. Такимъ образомъ наднапряженія при выдѣленіи водорода на металлахъ, легко образующихъ іоны, должны быть не меньше обратной э. д. силы элемента:



гдѣ Δc , т. е. концентрація можетъ быть крайне малой величиной.

Въ случаѣ тяжелыхъ металловъ, завѣдомо не растворяющихъ водородъ и вмѣстѣ съ тѣмъ легко образующихъ собственные іоны, т. е. такихъ металловъ, которые не могутъ быть отнесены къ неактивнымъ, подобно Pt, Au и т. п., порядокъ величинъ наднапряженій отчасти можно предвидѣть. Величина наднапряженія опредѣляется тѣмъ, что потенціалъ выдѣленія водорода на такихъ металлахъ долженъ быть не меньше электроднаго потенціала даннаго металла въ данномъ электролитѣ.

Этимъ объясняется тотъ фактъ, что, при измѣреніи напряженій разложенія солей упомянутыхъ металловъ, находятъ величины, относящіяся къ потенціаламъ выдѣленія іоновъ металловъ, даже въ томъ случаѣ, когда послѣднія выше потенціала выдѣленія водорода изъ даннаго электролита ¹⁾ (см. табл. XLI). Величину наднапряженія обыкновенно обозначаютъ черезъ η .

§ 18. Лекціонный опытъ для демонстраціи наднапряженія. Слѣдующимъ простымъ опытомъ можно демонстрировать явленіе наднапряженія. На дно небольшого стаканчика, наполненнаго сѣрной кислотой, наливаютъ ртути и затѣмъ сверху

¹⁾ Потенціалъ выдѣленія водорода изъ растворовъ съ нормальной концентраціей іоновъ водорода, согласно выбранной шкалѣ, равенъ нулю; для нейтральныхъ растворовъ потенціалъ выдѣленія H_2 можетъ быть вычисленъ изъ данныхъ табл. XXXIX (стр. 274); ϵ_{H} для опытовъ съ NaCl въ среднемъ равно 0,57. Отсюда $\epsilon_{\text{H}} = 0,285$.

опускають электроды отъ сосуда для электропроводности (фиг. 22 а, стр. 86); затѣмъ пропускають токъ отъ одного аккумулятора, такъ чтобы нижній электродъ былъ катодомъ; при этомъ въ цѣпь включаютъ предохранительное сопротивление въ нѣсколько омовъ и милліамперметръ (съ малымъ сопротивленіемъ). Пока токъ идетъ между платиновыми электродами, отклоненіе стрѣлки милліамперметра устанавливается на нѣсколькихъ десяткахъ дѣлений. Если нижній электродъ погрузить въ ртуть, тогда, несмотря на то, что сопротивление цѣпи уменьшается, стрѣлка милліамперметра, послѣ начальнаго значительнаго отклоненія ¹⁾, устанавливается на замѣтно меньшемъ числѣ дѣлений.

§ 19. Электроанализъ. Методы химическаго анализа при помощи электролиза называютъ электроанализомъ. На границѣ электрода и электролита гальванической токъ отнимаетъ у іоновъ ихъ заряды, при этомъ для электроаналитическихъ цѣлей необходимо долженъ образоваться малорастворимый и легкозвѣшиваемый (не летучій, не гигроскопическій и не окисляющійся) осадокъ ²⁾. Подчеркнутыя условія ограничиваютъ число электролизомъ, пригодныхъ для анализа. Въ настоящее время имѣютъ значеніе: выдѣленіе металловъ на катодѣ (Zn, Cd, Ni, Co, Sn, Cu, Sb и Ag, рѣже примѣняются осажденія Fe, Bi, Hg и Au), осажденіе перекисей на анодѣ (PbO₂, [рѣже MnO₂]), а также образованіе на посеребренномъ анодѣ нерастворимыхъ осадковъ солей (AgCl, AgBr и AgJ).

Для электролиза служатъ электроды—платиновыя чашки или платиновые конусы и цилиндры; теперь чаще всего примѣняются катоды въ видѣ цилиндровъ изъ платиновой сѣтки и аноды въ видѣ спиралей изъ платиновыхъ проволокъ, помещаемыхъ концентрически внутри цилиндра. Найдено, что

¹⁾ Конвекція и образованіе двойнаго слоя на свѣжемъ ртутномъ катодѣ.

²⁾ Въ спеціальныхъ научныхъ изслѣдованіяхъ прибѣгаютъ къ болѣе сложнымъ приемамъ электроанализа—къ анализамъ титрованія электролита до и послѣ электролиза, къ анализамъ по уменьшенію вѣса электродовъ и т. п.

для большей скорости осаждения металловъ, т. е. при примѣненіи токовъ большой силы, крайне выгодно приводить въ быстрое движеніе электролитъ. Для этого устраиваютъ приборы, въ которыхъ стеклянныя мѣшалки проходятъ внутри двухъ концентрическихъ цилиндровъ изъ платиновой сѣтки—одного анода, другого катода.

Всѣ приемы электроанализа разработаны эмпирическимъ путемъ и въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ имѣются опредѣленныя предписанія—рецепты ¹⁾. Приведемъ для примѣра рецептъ извѣстнаго аналитика Nissenson'a для аналитическаго опредѣленія Pb въ видѣ PbO₂.

0,5 — 1 гр. вещества ²⁾ растворяютъ въ 30 куб. сантиметрахъ кипящей азотной кислоты уд. вѣса 1,4. Разбавляютъ теплой водой и фильтруютъ въ заранѣе взвѣшенную платиновую чашку въ 180 куб. сант.; около часа электролизуютъ токомъ плотности 0,015 на квадр. сант. анода. Затѣмъ, послѣ просушки при 180° или 190° до постояннаго вѣса, взвѣшиваютъ (PbO₂ удерживаетъ около 1,5% воды).

Для увѣренности въ полномъ осажденіи PbO₂ приливаютъ послѣ часового электролиза нѣсколько кубич. сант. воды, если при дальнѣйшемъ электролизѣ въ мѣстахъ электрода, соприкасающихся съ выступившимъ электролитомъ, не образуется темнаго кольца отъ PbO₂, значитъ осажденіе закончено.

На катодѣ въ этихъ условіяхъ свинецъ не выдѣляется; деполяризаторъ — азотная кислота понижаетъ электродный потенциалъ и свинецъ осѣсть не можетъ. Достаточно измѣнить условія: вмѣсто окислителя прилить восстановитель—избытокъ (NH₄)₂C₂O₄—деполяризаторъ для анода, чтобы, согласно правилу § 10, сдѣлать невозможнымъ образование перекиси свинца, а наоборотъ, сдѣлать возможнымъ выдѣленіе металлическаго свинца на катодѣ.

Просматривая рецепты для электроанализа легко замѣтить ихъ теоретическія основанія. Здѣсь мы остановимся только на случаяхъ, имѣющихъ общее значеніе.

¹⁾ См. спеціальныя руководства по электроанализу.

²⁾ Изучаемаго сплава.

Можно подумать, что для полного удаленія іона изъ раствора (уравн. № 3; при $n_1 = 0$) необходима бесконечно большая э. д. сила. Однако такое требованіе получается только при неправильномъ примѣненіи уравн. № 3, ибо химическимъ анализомъ мы не можемъ отличать концентраціи меньшія $1 \cdot 10^{-7}$ нормальной. Пользуясь для простоты уравненіемъ № 2 bis, вычисляемъ повышение электроднаго потенціала, зависящее отъ уменьшенія концентраціи іоновъ: для одновалентныхъ іоновъ при 18° получается $0,0577 \times 7$, т. е. около 0,4 вольта, для двувалентныхъ около 0,2 вольта. Иными словами, для аналитически полного выдѣленія металла теорія требуетъ э. д. силу большую, чѣмъ напряженіе разложенія нормальныхъ растворовъ его соли, на нѣсколько десятыхъ вольта. Практически примѣняются значительно большія э. д. силы (разница часто достигаетъ одного вольта), что объясняется поляризацией другого электрода и прибавкой величины $J\sqrt{W}$.

Такимъ образомъ въ моментъ полного выдѣленія металла изъ раствора его электродный потенціалъ смѣщенъ въ положительную сторону на нѣсколько десятыхъ вольта и для Zn, Cd, Co, Ni и т. д. становится выше электроднаго потенціала водорода при нейтральныхъ растворахъ ¹⁾); слѣдовательно, согласно правилу наименьшей траты энергіи, долженъ былъ бы при электролизѣ выдѣляться вмѣсто металла водородъ, если бы не наблюдалось наднапряженія. Обозначимъ потенціалъ металла при концентраціи его іоновъ равной $1 \cdot 10^{-7}$ черезъ ϵ_A , а потенціалъ водорода черезъ ϵ_N , тогда общимъ условіемъ для полного выдѣленія металла будетъ:

$$\epsilon_A < \epsilon_N + \eta$$

Теорія предвидитъ нѣкоторыя условія для хорошаго хода электроанализа.

а) Должна установиться на электродѣ совершенно опредѣленная электрохимическая реакція, ибо одновременное теченіе нѣсколькихъ реакцій приводитъ къ плохимъ и не пригоднымъ для взвѣшиванія осадкамъ. Напримѣръ, одновре-

¹⁾ Около 0,3 вольта, согласно даннымъ опыта.

менное выдѣленіе металла и водорода въ большинствѣ случаевъ даетъ порошкообразные, рыхлые осадки; очевидно также, что одновременное выдѣленіе мѣди и ея закиси (изъ нейтральныхъ растворовъ мѣднаго купороса) дастъ осадокъ не пригодный для аналитическихъ цѣлей и т. п.

б) При электролизѣ металлъ долженъ осѣдать сплошнымъ слоемъ, не образуя дендритовъ. Практика нашла, что примѣненіе комплексныхъ солей способствуетъ хорошимъ свойствамъ осадка. Теорія объясняетъ это тѣмъ, что для полученія сплошного осадка благоприятными условіями являются такія, когда осажденіе іоновъ рѣзко мѣняется въ невыгодную сторону условія дальнѣйшаго осажденія въ томъ же мѣстѣ электрода тѣхъ же іоновъ. Рассмотримъ, на примѣръ, осажденіе серебра изъ его синеродистой комплексной соли. Въ мѣстѣ выдѣленія серебра концентрація іона ціана будетъ возрастать, слѣдовательно, въ томъ же мѣстѣ будетъ возрастать электродный потенциалъ; одновременно большая часть комплексныхъ іоновъ $\text{Ag}(\overline{\text{CN}})_2$ будетъ изъ того же мѣста унесена токомъ. Все это приведетъ къ перемѣщенію линій тока на новое мѣсто катода, хотя бы оно лежало и дальше отъ анода. Въ результатѣ можно ожидать болѣе или менѣе равномернаго и сплошного слоя серебра по всей поверхности катода.

При электроанализѣ приходится имѣть дѣло съ осажденіемъ одного металла изъ раствора, содержащаго другіе металлы, т. е. отдѣлять металлы одинъ отъ другого. Присутствіе щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ только въ очень рѣдкихъ, исключительныхъ условіяхъ, при образованіи амальгамъ, можетъ помѣшать чистотѣ осажденія. Того же нельзя сказать относительно магнія, близкаго по величинѣ электроднаго потенциала къ послѣднимъ металламъ. При электролизѣ растворовъ сѣрнокислаго никеля, содержащихъ соли магнія, въ осѣвшемъ металлѣ находятъ до 2% магнія. Объясняется это сродствомъ магнія къ никелю (извѣстны соединенія NiMg_2 и Ni_2Mg). Подобныя примѣси наблюдаются и при осажденіи желѣза. При электроаналитическихъ опредѣленіяхъ слѣдуетъ избѣгать избытка въ

растворѣ солей магнія и вообще тѣхъ металловъ, которые съ осаждаемымъ образуютъ химическія соединенія.

Раздѣленіе остальныхъ металловъ также основано на различіи ихъ электродныхъ потенциаловъ. Для отдѣленія металла отъ металла необходимо, чтобы различіе въ электродныхъ потенциалахъ не было меньше 0,4 вольта, какъ того требуетъ измѣненіе электроднаго потенциала съ измѣненіемъ концентраціи.

§ 20. **Гальванопластика.** Когда металлъ при электролизѣ садится сплошнымъ слоемъ на какой-либо поверхности и когда удастся его отдѣлить, тогда получается отпечатокъ рельефа этой поверхности. Если поверхность, на которой осѣдаетъ металлъ, имѣетъ форму и рельефъ матрицы опредѣленнаго барельефа, тогда послѣдній можно воспроизвести любое число разъ, образуя электролизомъ на матрицѣ - катодѣ металлическій осадокъ. Процессъ полученія такого легко отдѣляемаго осадка носитъ названіе гальванопластики.

Гальванопластика была открыта Петроградскимъ академикомъ Якоби въ 1838 году. Практическое значеніе она получила, когда Миггау въ 1840 году показалъ, что матрицы для гальванопластическихъ цѣлей можно готовить изъ любого пластическаго матеріала, если только поверхность, служащую для полученія „гальвано“, покрывать, для сообщенія ей электропроводимости, тонкимъ слоемъ графита.

Гальвано въ настоящее время получаютъ почти исключительно мѣдныя. Теорія осажденія токомъ мѣди изложена въ §§ 14 и 22. Въ послѣднее время начинаютъ приобрѣтать значеніе желѣзныя гальвано, методы ихъ полученія впервые разработаны русскими техниками въ Экспедиціи Заготовленія Государственныхъ Бумагъ (см. статью П. П. Федотьева¹⁾ „Электролитическое полученіе желѣза“).

§ 21. **Гальваностегія.** Еще большее техническое значеніе имѣетъ покрытіе поверхности одного металла другимъ при помощи гальваническаго тока, т. е.—гальваностегія. Весьма распространено никкелированіе, серебряніе и золоченіе съ

¹⁾ Извѣстія Петрогр. Полит. Института Императора Петра Великаго XXIII, 305 (1915 г.)

цѣлью придать предмету изъ неблагороднаго металла болѣе изящный видъ и вмѣстѣ съ тѣмъ предохранить его поверхность отъ измѣненія окисленіемъ и т. п. Часто примѣняется также гальваническое оцинкованіе желѣза. Въ этомъ случаѣ легче окисляемый металлъ (Zn) предохраняетъ менѣе окисляемый—желѣзо, благодаря образованію гальванической пары, при чемъ окислы, могущіе образоваться на поверхности желѣза, являются деполяризаторами, а потому восстанавливаются. Также весьма распространено предварительное (передъ никкелированіемъ) покрытіе мѣдью свинцовыхъ и др. металлическихъ поверхностей (за исключеніемъ желѣза), плохо удерживающихъ слой никкеля. Рецептура гальваническихъ процессовъ излагается въ спеціальныхъ руководствахъ; здѣсь мы укажемъ только, что во многихъ случаяхъ при гальваностегіи примѣняются ціанистыя комплексныя соли ($KAg(CN)_2$; $KCu(CN)_2$; $KAu(CN)_2$ и др.).

При никкелированіи и оцинкованіи примѣняютъ растворы сѣрнокислыхъ солей.

§ 22. Рафинированіе металловъ. Большое распространеніе получила въ настоящее время очистка металловъ электролитическимъ рафинированіемъ, т. е. раствореніемъ на анодѣ и осажденіемъ на катодѣ. Въ такихъ случаяхъ, кромѣ значительнаго улучшенія свойствъ самаго металла (электропроводности и т. п.), получаютъ у анода отбросы (шламы), содержащіе благородные металлы, рентирующие въ значительной мѣрѣ затраты на электролизъ.

Принципъ рафинированія сводится къ растворенію на анодѣ, кромѣ основнаго металла, всѣхъ металловъ, обладающихъ большимъ электроднымъ потенціаломъ, чѣмъ основной металлъ (такимъ образомъ болѣе благородные металлы остаются въ шламѣ у анода) и къ осажденію на катодѣ только чистаго рафинируемаго металла (при первоначальномъ электролитѣ растворѣ химически чистой соли даннаго металла). Растворившіеся на анодѣ металлы обладаютъ большимъ электроднымъ потенціаломъ, чѣмъ рафинируемый и слѣдовательно не должны выдѣляться токомъ. Столь казалось бы теоретически простыя условія при ихъ осуществле-

нии встрѣчаются съ усложненіями. Причина этихъ усложненій кроется въ томъ, что электролизъ нельзя разсматривать какъ равновѣсное состояніе, къ которому примѣнимы токъко законы обратимыхъ процессовъ, т. е. законы для электродныхъ потенциаловъ. При электролизѣ все время происходятъ измѣненія концентрацій у электродовъ (процессы типа скоростей), о чемъ всегда должно помнить при приложеніи законовъ электрохиміи къ вопросамъ прикладной электрохиміи.

Вопросы о рафинированіи металловъ изложены въ отдѣльныхъ монографіяхъ, составляющихъ предметъ прикладной электрохиміи. Здѣсь мы остановимся только на рафинированіи мѣди, которое, благодаря работамъ Kiliani, Förster'a и его учениковъ, а также ряда американскихъ ученыхъ (Schwab, Baum и др.) получило не только полную техническую опредѣленность, но и теоретическую ясность.

Химически чистая мѣдь осаждается токомъ только изъ кислыхъ растворовъ (лучше всего 50 куб. сант. H_2SO_4 на литръ раствора), лучшими концентраціями при рафинированіи считаютъ 120 до 160 гр. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на литръ.

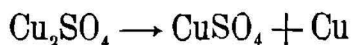
Плотность тока ¹⁾ на катодѣ отнюдь не должна падать ниже 0,0001 ампера на квадрат. сант., ибо иначе грозитъ образованіе осадка съ примѣсью Cu_2O (см. § 14). Förster считаетъ, что въ присутствіи соединеній мышьяка, висмута, а особенно сурьмы плотность тока не слѣдуетъ брать выше 0,003 амп. на кв. сант.; въ противномъ случаѣ можно ее повысить до 0,02 ампера на кв. сант. Лучшей температурой для электролиза считается $40^\circ - 60^\circ$. При болѣе высокихъ температурахъ начинаетъ появляться въ осадкѣ опять-таки Cu_2O , благодаря гидролизу ея солей.

Аноды, примѣняемые для рафинированія, часто содержатъ болѣе 97% мѣди и кромѣ того примѣси Cu_2O , CuS , Se , Fe , Au (слѣды), Ag , Bi , Sb , As и Fe , а иногда Ni , Co , Zn и слѣды Pt .

Въ шламѣ у анода остаются Au , Ag , Pb и Pt , а также CuS , Se , Fe . Почти цѣликомъ переходятъ въ электролитъ

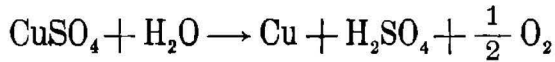
¹⁾ Объ з. д. силахъ см. §§ 9 и 14.

Fe, Ni, Co и Zn. Отчасти остаются въ шламѣ, отчасти переходятъ въ электролитъ Bi, Sb и As. Электродные потенциалы послѣднихъ металловъ въ точности не извѣстны и отличаются непостоянствомъ, однако можно съ увѣренностью сказать, что электродные потенциалы Bi, Sb и As лежатъ выше мѣди (см. табл. XLIV) и слѣдовательно эти металлы, согласно требованіямъ теоріи, должны растворяться раньше мѣди. Главная причина, почему они попадаютъ въ шламъ— это гидролизъ ихъ солей съ образованіемъ малорастворимыхъ основныхъ солей. Присутствіе Bi, Sb и As въ электролитѣ крайне невыгодно для процесса рафинированія, ибо они выдѣляются токомъ на катодѣ одновременно съ мѣдью, дѣлая мѣдь непригодной для техническихъ цѣлей. Причина ихъ выдѣленія — сродство къ мѣди (извѣстны химическія соединенія Cu_3As , Cu_3As_2 , Cu_3Sb и Cu_2Sb). Чтобы по возможности понизить концентрацію Bi, Sb и As въ электролитѣ, къ нему прибавляютъ ничтожное количество хлоридовъ, достаточное для осажденія малорастворимыхъ основныхъ хлористыхъ соединеній. При этомъ должно избѣгать малѣйшаго избытка хлоридовъ, такъ какъ въ противномъ случаѣ мѣдь начинаетъ выдѣляться съ выростами на поверхности, что легко приводитъ къ короткому металлическому замыканію цѣпи. Сама мѣдь не нацѣло растворяется на анодѣ, обыкновенно отъ 10% до 20% шлама состоитъ изъ мѣди. Кромѣ простой механической причины, т. е. отпаданія кусковъ мѣди при раствореніи анода, играютъ роль и химическія причины: осажденіе нерастворимыхъ соединеній мѣди съ S, Se, Te и As, а также какъ показалъ Wohlwill, саморазложеніе при контактѣ съ аноднымъ шламомъ солей закиси мѣди, протекающее согласно реакціи:



При рафинированіи мѣди постепенно истощается въ электролитической ваннѣ сѣрная кислота (попадаетъ въ шламъ въ видѣ нерастворимыхъ солей), а также уменьшается концентрація мѣднаго іона—на анодѣ растворяются Zn, Fe и т. п., а на катодѣ выдѣляется эквивалентное количество мѣди.

Постепенной нейтрализации раствора мѣшаютъ иногда тѣмъ, что замыкаютъ ванну на нерастворимый анодъ ¹⁾ (Pb). При этомъ, конечно, значительно повышается напряжение разложения, но зато общая реакція электролиза (сумма обѣихъ электрохимическихъ реакцій) выражается:



т. е. образуется свободная кислота. Загрязненіе ванны посторонними іонами (Fe, Zn, Ni и т. д.) за счетъ уменьшенія концентраціи іона мѣди ведетъ къ необходимости обновлять электролитъ.

Разработаны также методы рафинированія Ni, Zn, Ag.

§ 23. **Осажденіе элентролизомъ сплавовъ.** Задачу обратную электроаналитическому раздѣленію металловъ преслѣдуютъ методы осажденія металлическихъ сплавовъ. Тамъ стремятся по возможности удалить другъ отъ друга величины электродныхъ потенціаловъ, здѣсь, наоборотъ, стремятся ихъ выравнять, чтобы оба металла выдѣлялись одновременно. Этого достигаютъ уменьшеніемъ концентрацій іоновъ металла съ меньшимъ электроднымъ потенціаломъ. Простымъ подсчетомъ можно показать, что при замѣтной разницѣ электродныхъ потенціаловъ помочь дѣлу могутъ только комплексныя соли.

Въ настоящее время имѣетъ значеніе осажденіе токомъ латуни (сплава Zn съ Cu); для этого Spitzer рекомендуетъ 12,5 гр. уксуснокислой мѣди и 16 гр. уксуснокислаго цинка растворить въ 500 куб. сант. воды, смѣшать съ растворомъ 35 гр. KCN, 25 гр. Na₂SO₃·7H₂O, 10 гр. Na₂CO₃ въ 500 куб. сант. и полученный электролитъ разлагать токомъ плотностью отъ 0,003 до 0,005 ампера на квадрат. сант.

Возможность одновременнаго осажденія токомъ обоихъ металловъ изъ раствора синеродистыхъ соединеній объясняется близостью въ данныхъ условіяхъ ихъ электродныхъ потенціаловъ. По даннымъ Spitzer'a, электродные потенціалы мѣди и цинка выравниваются въ концентрированныхъ рас-

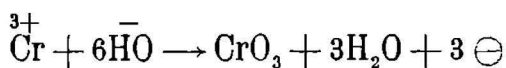
¹⁾ Нерастворимость свинца объясняется тоже своеобразной пассивностью, т. е. покрытіемъ поверхности свинца пленкой малорастворимыхъ соединеній, проводящей токъ.

творахъ KCN при содержаніи 0,1 гр. мол. $Zn(CN)_2$ и 0,0025 гр. мол. $CuCN$ въ литрѣ. Средство цинка къ мѣди, понижающее электродный потенциалъ, позволяетъ повысить концентрацію солей тяжелыхъ металловъ и понизить концентрацію ціанистаго калия.

Нужно относиться очень осторожно къ вопросу о полученіи сплавовъ электролизомъ. Прежде всего очевидно, что врядъ ли возможно надѣяться получить электролизомъ сплавы металловъ не образующихъ другъ съ другомъ химическихъ соединеній или твердыхъ растворовъ. Образование твердаго раствора и химическаго соединенія понижаетъ электродный потенциалъ обоихъ металловъ ¹⁾ и тѣмъ благопріятствуетъ выдѣленію опредѣленнаго сплава.

§ 24. **Техническіе процессы съ сложными электрохимическими реакціями.** Сюда относится большинство процессовъ электрохимическаго синтеза, а также электролитическія окисленія и восстановленія различныхъ соединеній неорганической и органической химіи.

Прежде всего электрохимикъ и здѣсь долженъ отыскать ту электрохимическую реакцію, которая отвѣчаетъ данному случаю. Уравненіе электрохимической реакціи даетъ то число кулоновъ, которое въ видѣ гальваническаго тока требуется для теоретическаго выхода даннаго вещества. Раздѣляя полученное количество вещества на требуемое теоріей, вычисляютъ долю полезнаго дѣйствія тока. Напримѣръ, электрохимическая реакція окисленія солей окиси хрома до хромовой кислоты будетъ:



Слѣдовательно теорія для окисленія 52 гр. іоновъ окиси хрома до хромовой кислоты требуетъ 3F, т. е. приблизительно 290 тысячъ кулоновъ электричества, или для одного гр. хромоваго ангидрида требуется 2900 кулоновъ. Если же при

¹⁾ Если оно сопровождается выдѣленіемъ свободной энергіи, что имѣетъ мѣсто во всѣхъ случаяхъ самопроизвольно протекающихъ реакцій, т. е. и при образованіи сплавовъ.

окисленіи амперъ-часъ дастъ намъ одинъ гр. CrO_3 , слѣдовательно полезное дѣйствіе тока близко къ 80⁰/₁₀₀.

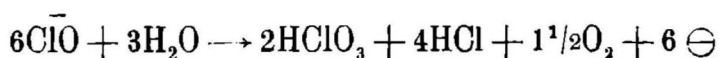
Остановимся еще на примѣрѣ получения бертолетовой соли и соотвѣтствующихъ іодноватыхъ и бромноватыхъ солей.

Для лабораторнаго получения бертолетовой соли выработанъ опредѣленный рецептъ.

Электролитомъ служить 100 гр. KCl ; 1 гр. K_2CO_3 ; 1 гр. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворенные въ 250 гр. воды.

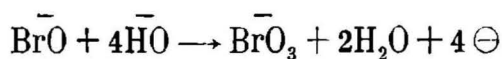
Электродами служатъ платиновыя сѣтки. Плотность тока на анодѣ должна быть 0,2 ампера на кв. сант., на катодѣ лучше немного большая; разстояніе между электродами должно быть одинъ сантиметръ, температура—отъ 40⁰ до 60⁰.

Первыми продуктами электролиза будутъ ѣдкое кали у катода и хлоръ у анода, которые, благодаря близости электродовъ, взаимодействуютъ, образуя хлорноватистыя соединенія. Дальше имѣютъ значеніе процессы у анода. Изучая эти процессы, Förster пришелъ къ выводу, согласно которому нѣсколько электрохимическихъ реакцій даютъ интересующіе насъ іоны. Реакція выдѣленія іона ClO^- совершается согласно уравненію:

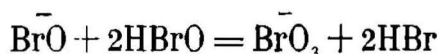


Эта реакція происходитъ въ нейтральныхъ и щелочныхъ растворахъ при образованіи KClO_3 .

Въ случаѣ бромистыхъ соединеній въ щелочныхъ растворахъ преобладаетъ окисленіе іона BrO^- по схемѣ:



Въ кислыхъ растворахъ идутъ также реакціи химическаго взаимодействія (безъ участія тока), согласно уравненію:



Въ заключеніе укажемъ, что прибавка солей хромовой кислоты играетъ роль деполаризатора у катода, предохраняя отъ возстановленія образовавшіеся іоны, а также роль по-

ляризатора у анода, повышая его электродный потенциалъ и благоприятствуя процессамъ окисленія.

Глава XVIII.

Поляризація гальваническихъ элементовъ. Угольная проблема.

§ 1. Электрoхимическія реакціи и поляризація гальваническихъ элементовъ. Въ таблицѣ XLIV собраны данныя для большинства электрoхимическихъ реакцій, изученныхъ въ настоящее время. Нѣкоторыя изъ приведенныхъ э. д. силъ имѣютъ только приближенное значеніе ¹⁾, ибо соотвѣтствующія реакціи или не обратимы, или точно не извѣстны концентраціи іоновъ въ электролитѣ, напримѣръ іоновъ, Hg^+ , Au^+ и т. п. Данныя таблицы XLIV столбца V отвѣчаютъ наибольшей наблюдаемой э. д. силѣ, при нормальныхъ концентраціяхъ соотвѣтствующихъ іоновъ, для элемента, построеннаго по типу:



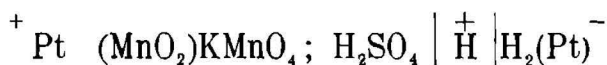
а—Если во второмъ или четвертомъ столбцахъ таблицы имѣется формула металла, тогда электродъ состоитъ изъ соотвѣтствующаго металла, напримѣръ, въ случаяхъ №№ 2, 4, 8 электродомъ служитъ металлическій цинкъ; въ противномъ случаѣ электродомъ служитъ платина.

б—электролитъ состоитъ изъ водныхъ растворовъ веществъ (насыщенныхъ—въ случаѣ малорастворимыхъ веществъ) и іоновъ въ молекулярно-нормальныхъ концентраціяхъ.

Поляризація гальваническихъ элементовъ протекаетъ тоже согласно уравн. № 3 (стр. 305) предыдущей главы, только идетъ въ сторону уменьшенія э. д. силы. Е замѣняется меньшими потенциалами, а N_1 и N_2 , n_1 и n_2 измѣняются такъ, что дѣйствующая э. д. сила тоже уменьшается.

¹⁾ Въ такихъ случаяхъ при величинахъ электродныхъ потенциаловъ помѣщена звѣздочка (*).

Остановимся на примѣрѣ элемента:



При компенсаціи э. д. сила этого элемента, согласно реакціи № 111, табл. XLIV, достигнетъ 1,63 вольта; если замкнуть такой элементъ на небольшое сопротивление, тогда э. д. сила его быстро станетъ падать сначала до 1,52 вольта (моментъ наступленія электрохимической реакціи № 109), затѣмъ еще упадетъ до 1,35 вольта (электрохимическая реакція № 104) и наконецъ, при короткомъ замыканіи, благодаря истощенію водорода въ платинѣ и іона водорода въ растворѣ марганцовокислаго калия, э. д. сила элемента можетъ сдѣлаться ниже 0,52 вольта (электрохимическая реакція № 78 табл. XLIV).

Т а б л и ц а XLIV ¹⁾.

I №	Э л е к т р о х и м и ч е с к а я р е а к ц и я.			V Электродный потенциалъ въ вольтахъ.
	II Низшая степень окисленія.	III Число электроновъ.	IV Высшая степень окисленія.	
1	$\text{Mg} + 2\text{HO}^-$	2	$\text{Mg}(\text{HO})_2$ ²⁾	1,7 *
2	$\text{Zn} + 3\text{HO}^-$	2	$\text{HZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,18
3	Mn	2	Mn^{2+}	1,08
4	$\text{Zn} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$	1,02
5	$\text{Cu} + \text{HS}^- + \text{HO}^-$	2	$\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}$	0,89
6	$\text{H}(\text{Pt}) + \text{HO}^-$	1	$\text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$	0,82
7	$\text{Hg} + \text{HS}^- + \text{HO}^-$	2	$\text{HgS} + \text{H}_2\text{O}$	0,77
8	Zn	2	Zn^{2+}	0,76
9	$2\text{Ag} + \text{HS}^- + \text{HO}^-$	2	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	0,67

¹⁾ См. упомянутое выше изданіе Бунзеновскаго Общества. Исправлено и дополнено на основаніи новѣйшихъ данныхъ.

²⁾ Реакція необратимая, концентрація HO^- соответствуетъ той, которая устанавливается у Mg электрода при его раствореніи.

I №	Электрoхимическая реакция.			V Электродный потенциал в вольтах.
	II Низшая степень окисления.	III Число электронов.	IV Высшая степень окисления.	
10	$Tl + Br^-$	1	$TlBr$	0,65
11	$Au + 2CN^-$	1	$Au(CN)_2^-$	0,6 *
12	$Pb + HS^- + HO^-$	2	$PbS + H_2O$	0,56
13	$Pb + 2HO^-$	2	$PbO + H_2O$	0,56
14	$Tl + Cl^-$	1	$TlCl$	0,55
15	$HS^- + HO^-$	2	$S + H_2O$	0,52*
16	$Ag + 3CN^-$	1	$Ag(CN)_3^{2-}$	0,51
17	Cr	2	Cr^{2+}	0,5 *
18	Fe	2	Fe^{2+}	0,5
19	Cd	2	Cd^{2+}	0,42
20	$Hg + 4CN^-$	2	$Hg(CN)_4^{2-}$	0,37
21	$2Cu + 2HO^-$	2	$Cu_2O + H_2O$	0,35
22	In	3	In^{3+}	0,35*
23	$Pb + SO_4^{2-}$	2	$PbSO_4$	0,34
24	Tl	1	Tl^+	0,32*
25	$Pb + 2J^-$	2	PbJ_2	0,31
26	Co	2	Co^{2+}	0,3 *
27	$Pb + 2Br^-$	2	$PbBr_2$	0,27
28	$Pb + 2Cl^-$	2	$PbCl_2$	0,26
29	$Cu + 2HO^-$	2	$Cu(OH)_2$	0,21
30	Ni	2	Ni^{2+}	0,2 *
31	V^{2+}	1	V^{3+}	0,2 *
32	$Cu + J^-$	1	CuJ	0,17
33	$Pb + 4HO^-$	4	$PbO_2 + 2H_2O$	0,16
34	$Ag + J^-$	1	AgJ	0,14
35	Pb	2	Pb^{2+}	0,12
36	Sn	2	Sn^{2+}	0,1 *
37	$2Cu + 2HO^- + H_2O$	2	$2Cu(OH)_2$	0,08

I №	Электрохимическая реакция.			У Электродный потенциал в вольтах.
	II Нижшая степень окисления.	III Число электро- новъ.	IV Высшая степень окисления.	
38	Fe	3	Fe^{3+}	0,08
39	$\text{Hg} + 4\text{J}^-$	2	HgJ_4^{2-}	0,05
40	Ti^{3+}	1	Ti^{4+}	0,04*
41	$\text{Hg} + \text{J}^-$	1	HgJ^+	0,03
42	H(Pt)	1	H	0,00
43	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	-0,02
44	$2\text{Tl}^+ + 6\text{HO}^-$	4	$\text{Tl}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,05
45	$\text{Cu} + \text{Br}^-$	1	CuBr	-0,05
46	$\text{Ag} + \text{Br}^-$	1	AgBr	-0,08
47	Sb	3	Sb^{3+}	-0,1 *
48	$\text{Hg} + 2\text{HO}^-$	2	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,11
49	$\text{Ag} + 4\text{SCN}^-$	1	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	-0,12
50	$\text{Cu} + \text{Cl}^-$	1	CuCl	-0,13
51	$2\text{Hg} + 2\text{HO}^-$	2	$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-0,13
52	$\text{Hg} + \text{Br}^-$	1	HgBr	-0,15
53	Cu^+	1	Cu^{2+}	-0,17
54	Bi	3	Bi^{3+}	-0,2 *
55	$\text{Hg} + \text{SCN}^-$	1	HgSCN	-0,22
56	$\text{Ag} + \text{Cl}^-$	1	AgCl	-0,23
57	$\text{PbO} + 2\text{HO}^-$	2	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,24
58	$\text{J}^- + 6\text{HO}^-$	6	$\text{JO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,26
59	$\text{Hg} + \text{Cl}^-$	1	HgCl	-0,28
60	As	3	As^{3+}	-0,3 *
61	$2\text{Hg} + \text{CO}_3^{2-}$	2	Hg_2CO_3	-0,33
62	Cu	2	Cu^{2+}	-0,34
63	$2\text{Ag} + 2\text{HO}^-$	2	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-0,35
64	$\text{Ag} + \text{JO}_3^-$	1	AgJO ₃	-0,37

I №	Электрохимическая реакция.			V Электродный потенциал в вольтах.
	II Низшая степень окисления.	III Число электронов.	IV Высшая степень окисления.	
65	$\text{Ag} + 2\text{NH}_3$	1	$\text{Ag}(\overset{+}{\text{NH}_3})_2$	-0,38
66	$2\text{Hg} + \text{CrO}_4^{2-}$	2	$\text{Hg}_2\overset{3+}{\text{CrO}}_4$	-0,38
67	Co	3	$\overset{3+}{\text{Co}}$	-0,4 *
68	$\overset{3+}{\text{V}} + \text{H}_2\text{O}$	1	$\overset{2+}{\text{VO}} + 2\overset{+}{\text{H}}$	-0,4 *
69	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	-0,40
70	2HO	2	$\text{O}(\text{Pt}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,4 *
71	$\overset{4+}{\text{U}} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\overset{2+}{\text{UO}}_2 + 4\overset{+}{\text{H}}$	-0,42*
72	$2\text{Hg} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,44
73	$2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	2	Ag_2CO_3	-0,46
74	$2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,47
75	$2\text{Ni}(\text{HO})_2 + 2\text{HO}$	2	$\text{Ni}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O} + (3-\text{n})\text{H}_2\text{O}$	-0,49
76	$\text{Hg} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1	$\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	-0,50
77	Cu	1	$\overset{+}{\text{Cu}}$	-0,51
78	$\text{MnO}_2 + 4\text{HO}^-$	3	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,52
79	2J	2	J_2	-0,54
80	CuCl	1	$\overset{2+}{\text{Cu}} + \overset{-}{\text{Cl}}$	-0,55
81	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HO}^-$	2	$\text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,58
82	$\text{Br} + 6\text{HO}^-$	6	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,60
83	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\overset{+}{\text{H}}$	-0,61
84	$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	2	Hg_2SO_4	-0,62
85	CuBr	1	$\overset{2+}{\text{Cu}} + \overset{-}{\text{Br}}$	-0,63
86	$\text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	-0,64
87	$2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	2	Ag_2SO_4	-0,65
88	Tl	3	$\overset{3+}{\text{Tl}}$	-0,72*
89	$\overset{2+}{\text{Fe}}$	1	$\overset{3+}{\text{Fe}}$	-0,75
90	Ag	1	$\overset{+}{\text{Ag}}$	-0,8 *
91	Hg	1	$\overset{+}{\text{Hg}}$	-0,8 *
92	Pb	4	$\overset{4+}{\text{Pb}}$	-0,8 *

I №	Электрохимическая реакция.			V Электродный потенциал в вольтах.
	II Нижшая степень окисления.	III Число электронов.	IV Высшая степень окисления.	
93	Pd	2	Pd^{2+}	-0,82*
94	CuJ	1	$\text{Cu}^{2+} + \text{J}^-$	-0,85
95	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}\bar{\text{O}}$	2	2HClO	-0,85
96	Hg	2	Hg^{2+}	-0,86
97	Hg^+	1	Hg^{2+}	-0,92
98	2Br^-	2	Br_2	-1,08
99	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ 1)	-1,1 *
100	$\text{O}_2 + 2\text{H}\bar{\text{O}}$	2	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-1,1 *
101	$\text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	10	$2\text{JO}_3^- + 12\text{H}^+$	-1,19
102	Au^+	2	Au^{3+}	-1,2 *
103	$\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+$	-1,3 *
104	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	-1,35
105	2Cl^-	2	Cl_2	-1,35
106	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	-1,44
107	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	10	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	-1,49
108	Au	1	Au	-1,5 *
109	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	5	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	-1,52
110	Ce^{3+}	1	Ce^{4+}	-1,6 *
111	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	-1,63
112	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-1,63
113	$2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	-1,66
114	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$2\text{ClHO} + 2\text{H}^+$	-1,67
115	Pb^{2+}	2	Pb^{4+}	-1,8 *
116	Co^{2+}	1	Co^{3+}	-1,8 *
117	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	-1,9 *
118	2F^-	2	F_2	-1,9 *

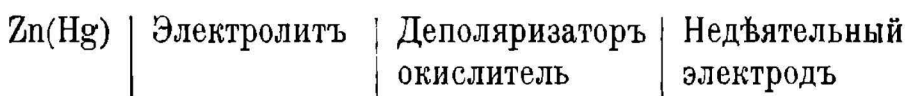
1) 35% раствор HNO_3 ; обратимость реакции не изучена.

§ 2. Вычисленіе элентродвижущей силы гальванических элементов при помощи табл. XLIV. Обычно элементы составляютъ такимъ образомъ, что металлъ погружаютъ въ электролитъ, а къ другому полюсу (обыкновенно углю) приливаютъ окислитель. Чтобы при помощи табл. XLIV вычислить э. д. силу такого элемента, нужно прежде всего обратить вниманіе—не образуетъ ли металлъ съ электролитомъ нерастворимыхъ или комплексныхъ соединеній. Если таковыхъ не образуется, тогда потенциалъ у металлическаго электрода будетъ близокъ къ величинѣ соотвѣтствующей простой реакціи образованія іоновъ. Примѣненіе электролитовъ, не содержащихъ вначалѣ іоновъ даннаго металла, мало измѣняетъ электродный потенциалъ, ибо у поверхности металла сейчасъ же образуются его іоны и концентрація ихъ можетъ быстро достигнуть порядка 0,001 нормальной, что для двувалентныхъ іоновъ даетъ отклоненія въ величинахъ электродныхъ потенциаловъ отъ нормальной меньшія 0,1 вольта. Напримѣръ, для цинка или амальгамированнаго цинка ¹⁾, погруженнаго въ сѣрную кислоту, на основаніи приведенныхъ соображеній, считаютъ электродный потенциалъ равнымъ 0,8 вольта.

Изъ вычисленнаго такимъ образомъ электроднаго потенциала анода должно вычесть электродный потенциалъ катода. Правило это обратно правилу для вычисленія э. д. силы поляризаціи, благодаря тому, что въ уравн. № 1 и № 1 bis передъ величиной E_2 находится знакъ минусъ.

Поляризація элементовъ протекаетъ тоже согласно уравненію № 3 предшествующей главы въ сторону уменьшенія э. д. силы элементовъ.

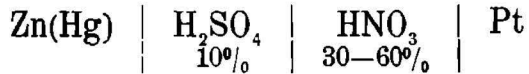
§ 3. Гальванические элементы, имѣющіе или имѣвшіе примѣненіе. Большинство элементовъ, примѣняющихся теперь или примѣнявшихся раньше, построены по типу:



¹⁾ Въ силу принципа свободной энергіи насыщенная амальгама даетъ тотъ же электродный потенциалъ, какъ и находящійся съ нею въ равновѣсіи металлъ.

Катодомъ служить исключительно уголь (электродные угли, коксъ, графитъ и т. п.). Платина, примѣнявшаяся иногда тридцать или сорокъ лѣтъ тому назадъ, теперь, когда она вздорожала болѣе чѣмъ въ десять разъ, не примѣняется.

а) *Элементъ Грове (Бунзена)*. Схема элемента Грове:



Сѣрная кислота въ элементѣ отдѣляется отъ азотной перегородкой изъ пористой глины.

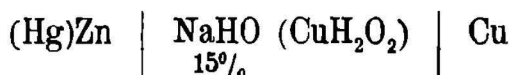
Въ элементѣ Бунзена платина замѣнялась углемъ. При работѣ элемента деполяризаторъ—азотная кислота возстановляется съ образованіемъ окисловъ азота. Какъ было упомянуто выше, азотная кислота даетъ лучшую скорость деполяризації въ присутствіи въ растворѣ окисловъ азота. Въ послѣднемъ случаѣ э. д. сила элемента остается довольно постоянной, колеблясь въ предѣлахъ отъ 1,9 до 1,8 вольта. Вычисляется величина э. д. силы этого элемента изъ электроднаго потенциала цинка и потенциала реакціи № 99 табл. XLIV равной $0,8 - (-1,1) = 1,9$ вольта. Въ настоящее время элементъ совершенно не примѣняется благодаря ядовитымъ свойствамъ окисловъ азота, выдѣляющихся при его работѣ.

б) *Элементы съ хромовой смѣсью и элементы Погендорфа-Грене*. Въ такихъ элементахъ азотная кислота послѣдней схемы замѣнена хромовой смѣсью (впервые предложенной тоже Бунзеномъ). Составъ хромовой смѣси: на сто частей воды берется 10 частей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и отъ 10 до 18 частей H_2SO_4 или на 20 частей $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и отъ 20 до 24 частей H_2SO_4 берется сто воды.

Чаще всего примѣнялись элементы безъ пористой перегородки (Погендорфа-Грене), въ которыхъ хромовая смѣсь составляла электролитъ, какъ у угля, такъ и у цинка. Въ такихъ элементахъ, сейчасъ же по прекращеніи ихъ работы, цинкъ должно удалять изъ электролита, иначе хромовая смѣсь его разѣстъ быстро и бесполезно.

Элементы съ хромовой смѣсью легко поляризуются, такъ что даже начальную ихъ рабочую э. д. силу нельзя считать выше двухъ вольтъ, хотя изъ электроднаго потенціала цинка и реакціи № 103 табл. XLIV она вычисляется ровной 2,1 вольта. Этого типа элементы до распространенія аккумуляторовъ, какъ самые мощные, служили въ лабораторіяхъ для опытовъ съ сильными токами.

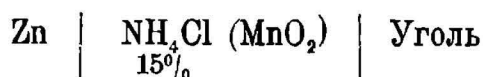
с) *Купронный—Лаландовскій элементъ*. Схема элемента:



Э. д. сила элемента вычисляется въ 1,1 вольта—изъ реакцій № 2 и № 37. При компенсаціи э. д. сила элемента оказывается близкой къ вычисленной величинѣ. Какъ только элементъ начинаетъ работать, его э. д. сила падаетъ до 0,9 вольта, послѣдняя величина отвѣчаетъ замѣнѣ реакціи № 37 реакціей № 29. Послѣ раскисленія поверхностнаго слоя окиси мѣди до закиси мѣди доминируетъ реакція № 21 и э. д. сила падаетъ до 0,8 вольта. Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что этотъ гальваническій элементъ легко поляризуется и обычно его рабочая э. д. сила, при плотностяхъ тока въ 0,01 ампера на кв. сантиметръ, не превышаетъ 0,8 вольта.

Элементъ Лаланда (въ Англии Neotherm cell) имѣетъ и теперь извѣстное примѣненіе (при отсутствіи динамо-машинъ и аккумуляторовъ). Объясняется это легкостью и простотой, съ которой регенерируется его деполяризаторъ. Достаточно отработавшій мѣдный электродъ, отмывъ отъ NaHO, помѣстить на нѣсколько часовъ въ камеру съ температурой 120° до 150°, чтобы онъ снова покрылся слоемъ окиси мѣди. Такимъ образомъ этотъ элементъ является сравнительно дешевымъ источникомъ электрической энергіи.

d) *Элементъ Лекланше*. Схема элемента:

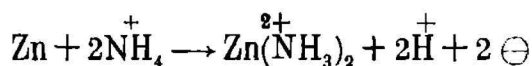


Катодъ элемента состоитъ изъ угля съ придѣланной къ его поверхности прессованной смѣси угля и перекиси марганца.

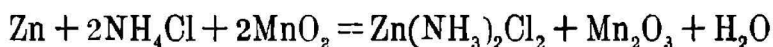
Начальная стадія катодной электрохимической реакціи, по всей вѣроятности, совершается по уравненію:



Анодная реакція идетъ по схемѣ:



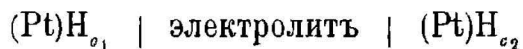
Комплексные іоны цинка осѣдаютъ изъ раствора въ видѣ малорастворимаго соединенія $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Сумма электрохимическихъ реакцій даетъ химическую реакцію элемента (пишемъ съ присоединеніемъ іоновъ хлора):



Изъ этого видно, что въ элементѣ Лекланше не образуется ни свободныхъ щелочей, ни свободныхъ кислотъ; появляющаяся при работѣ элемента слабощелочная реакція обязана основнымъ свойствамъ образующейся окиси марганца.

Э. д. сила элемента вначалѣ достигаетъ 1,6 вольта, что приписываютъ свободному кислороду воздуха, находящемуся въ порахъ катодной массы; какъ только элементъ начинаетъ работать (сила тока не больше 0,1 ампера), э. д. сила его падаетъ до 1,4. При очень слабыхъ токахъ э. д. сила этого элемента отличается постоянствомъ (въ области около 1,4 вольта), поэтому до введенія аккумуляторовъ эти элементы примѣнялись въ лабораторіяхъ при различныхъ измѣреніяхъ, требующихъ слабыхъ, но постоянныхъ токовъ. Элементъ Лекланше и до сихъ поръ примѣняется во всѣхъ случаяхъ, когда нужны непродолжительные слабые токи, напримѣръ, для электрическихъ звонковъ, телефоновъ и т. п.

§ 4. Водородо-кислородная поляризація ¹⁾. Въ электролитической ячейкѣ



¹⁾ Текстъ этого и слѣдующаго § нами отчасти заимствованъ изъ нашей диссертации: „Электрохимическія реакціи и электродные потенциалы“ С.-Петербургъ 1910 г. типогр. Р. Шредера.

при прохожденіи тока концентрація водорода на анодѣ не можетъ быть доведена до нуля, ибо, согласно уравн. № 3 (пред. главы), поляризація такого элемента станетъ бесконечно большой величиной. Въ предположеніи теоретической обратимости процесса, предѣльная величина поляризаціи такого элемента достигнетъ опредѣленной величины E_0 , отвѣчающей процессу выдѣленія кислорода подъ атмосфернымъ давленіемъ, т. е. соотвѣтствуетъ э. д. силѣ элемента Грове. Къ той же предѣльной величинѣ будетъ стремиться въ тѣхъ же условіяхъ поляризація аналогичнаго кислороднаго элемента. Если конечныя концентраціи водорода обозначимъ черезъ C и ΔC , а кислорода черезъ C_1 и ΔC_1 тогда э. д. сила такихъ элементовъ, отвѣчающая газовому элементу Грове, будетъ выражаться:

$$\left. \begin{aligned} E_0 &= \frac{RT}{F} \log. \text{ nat. } \frac{C}{\Delta C} \\ E_0 &= \frac{RT}{2F} \log. \text{ nat. } \frac{C_1}{\Delta C_1} \end{aligned} \right\} \text{уравн. № 1}$$

Если соединить въ одну пластинку бесконечно большое количество бесконечно малыхъ электродовъ съ концентраціями C и ΔC_1 — съ одной стороны и C_1 и ΔC съ другой, тогда э. д. сила остается прежней E_0 . Отсюда вытекаетъ, что на каждомъ платиновомъ электродѣ находятся и водородъ и кислородъ въ отношеніи, обусловленномъ равновѣсіемъ при соприкосновеніи платины съ водою. Константа равновѣсія K_{Pt} получается изъ сравненія уравн. № 1.

$$K_{Pt} = C^2 \Delta C_1 = C_1 \Delta C^2$$

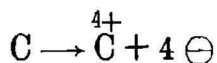
§ 5. **Металлическіе восстановительные электроды.** На стр. 281 упоминалось, что Mg, Al, а также въ извѣстныхъ условіяхъ желѣзо и хромъ, можно разсматривать какъ восстановительные электроды, ибо при дѣйствіи на воду или на кислоты (последніе два въ активномъ состояніи) эти металлы выдѣляютъ водородъ. Теорія такихъ электродовъ можетъ быть установлена при помощи указаній предыдущаго §. Концен-

трація кислорода на поверхности такихъ металловъ сдвинута въ сторону значительнаго уменьшенія. Вычислить ее можно (въ единицахъ, отвѣчающихъ концентраціи кислорода въ платинѣ при атмосферномъ давленіи кислорода и э. д. силѣ E_0) изъ э. д. силы элемента

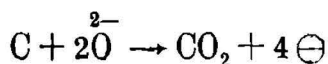


найденной нами около 2,5 вольта для 18° . Получается величина равная 1.10^{-86} . Конечно, такая концентрація является проблематичной, но ей отвѣчаютъ, находящіяся съ ней въ равновѣсіи, другія концентраціи, хотя бы та неизвѣстная намъ концентрація Mg изъ уравненія № 3 стр. 242. Поэтому въ силу законовъ равновѣсія (см. стр. 153) возможно и съ такими ничтожно малыми концентраціями спекулировать какъ съ реальными величинами и примѣнять къ нимъ послѣдовательно весь нашъ опытъ для водородъ - кислороднаго электрода. Примѣненные къ магниевому электроду теоретическія требованія для водородъ-кислороднаго электрода качественно подтвердились на опытѣ; такъ напримѣръ, оказалось, что кислоты и окислители понижаютъ электродный потенциалъ магнія. Къ типу такихъ электродовъ, повидимому, относится при высокихъ температурахъ угольный анодъ.

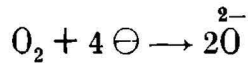
§ 6. Угольная проблема. Угольная проблема была бы разрѣшена, если бы удалось получать изъ угля катионы (подобно цинку), или при посредствѣ угля связывать анионы (подобно магнию). Если допустить, что подобные процессы совершались бы обратимымъ путемъ, тогда э. д. сила угольнаго элемента отвѣчала свободной энергіи анодныхъ электрохимическихъ реакцій, въ первомъ случаѣ—



или, во второмъ случаѣ—

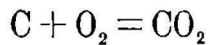


комбинированныхъ съ катодной реакціей:

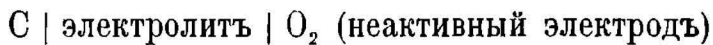


Первая изъ возможныхъ электрохимическихъ реакцій угля до сихъ поръ не наблюдалась. Существованіе второй реакціи для угольного анода возможно допустить въ нѣкоторыхъ гальваническихъ элементахъ (см. ниже).

Если къ допустимой анодной, т. е. къ второй электрохимической реакціи присоединить катодную, тогда ихъ суммированіемъ получится химическая реакція, отвѣчающая горѣнію угля:



Эта химическая реакція и должна отвѣчать реакціи искомага гальваническаго элемента:



Примѣняя къ реакціи горѣнія угля правило В. Томсона, принимая теплоту горѣнія гр. эквивалента углерода равной 24,3 большихъ калорій, вычисляемъ возможную э. д. силу угольного элемента равной 1,05 вольта, т. е. немного большую одного вольта.

Такимъ образомъ въ предполагаемомъ угольномъ элементѣ (пренебрегая поправкой на температурный коэффиціентъ) вся тепловая энергія утилизовалась бы въ видѣ электрической, какъ свободная энергія, переходящая нацѣло въ любую форму механической энергіи.

Въ обыкновенной тепловой машинѣ утилизація тепловой энергіи горѣнія топлива не превосходитъ 15%, въ машинахъ внутренняго сгорания она достигаетъ 30% и, наконецъ, въ гипотетической машинѣ будущаго—въ угольномъ элементѣ утилизація энергіи топлива должна приблизиться къ 100%. Различіе всѣхъ трехъ машинъ сводится къ тому, что въ топкѣ паровой машины химическая реакція сгорания совершается необратимымъ путемъ; въ машинѣ внутренняго сго-

ранія процессъ горѣнія совершается въ самой машинѣ подъ поршнемъ цилиндра, благодаря этому утилизируется уже большая часть свободной энергіи самой химической реакціи ¹⁾; по только въ гальваническомъ элементѣ можно ожидать полной обратимости. Въ идеальномъ случаѣ углеродъ, соединяясь съ кислородомъ, дастъ намъ токъ, измѣняя направление котораго, мы снова должны получить свободный углеродъ и кислородъ.

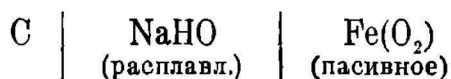
Первый угольный элементъ ²⁾ былъ конструированъ Весчеге'емъ въ 1855 г., его схема будетъ:



Уголь, накаливаемый до краснаго каленія, при погруженіи въ селитру загораетъ. Э. д. сила элемента Весчеге'я объясняется термоэлектрическимъ эффектомъ отъ горѣнія угля на границѣ—селитра и уголь. Этотъ элементъ былъ независимо открытъ Яблочковымъ, устроившимъ угольный электродъ изъ желѣзной сѣтки, въ которую забрасывался коксъ. Однако элементъ Яблочкова тоже не получилъ практическаго значенія. Позднѣйшіе изобрѣтатели замѣняли селитру другими окислителями.

Большую сенсацию въ свое время произвелъ элементъ Jacques'a (1896 г.). Этотъ элементъ въ его современной конструкціи ³⁾ можно разсматривать какъ гальваническій.

Схема элемента будетъ:



Приведемъ вкратцѣ результаты цитированной выше работы П. Бехтерева, посвященной указанному элементу. Прежде

¹⁾ Обычно это объясняется болѣе высокой температурой; а болѣе высокая температура опять-таки связана съ характеромъ процесса горѣнія.

²⁾ Подробности см. работу, сдѣланную въ моей лабораторіи студ. П. Бехтеревымъ. Изв. СПб. Полит. Инст. 1911 г., т. XV, стр. 443—526.

³⁾ Jacques подводилъ кислородъ къ углю.

всего оказалось, какъ на то указалъ раньше Haber, что для постоянства э. д. силы элемента необходимо присутствіе въ ѣдкомъ натрѣ слѣдовъ солей марганца, которыя всегда имѣются въ продажномъ ѣдкомъ натрѣ. При чемъ оказалось, что соединенія марганца у угольнаго электрода находятся въ видѣ окисловъ марганца, а у желѣзнаго катода въ видѣ солей марганцовистой кислоты. Вторымъ весьма существеннымъ условіемъ работы элемента—это пассивное состояніе желѣза. Въ расплавѣ ѣдкаго натра самопроизвольное пассивированіе желѣза наступаетъ около 600°, но разъ желѣзо запассивировано, оно сохраняетъ свое состояніе и при пониженіи температуры до 350°. Желѣзо съ успѣхомъ можетъ быть замѣнено электродами изъ Fe_3O_4 ; Pt; Co; Ni; Pt; Ag и Cu, которые при компенсаціи элемента показываютъ такую же э. д. силу, какъ и элементъ съ Fe-электродомъ, какъ это видно изъ таблицы XLV.

Таблица XLV.

Элементъ C¹⁾ | NaHO | Me²⁾

Температура.	Fe	Fe_3O_4	Pt	Ni	Ag	Cu
	Э. д. с и л а.					
350	0,63	0,60	0,61	—	—	—
400	0,67	0,66	0,67	0,67	0,63	0,65
500	0,77	0,76	0,78	0,76	0,74	0,77
600	0,82	0,84	0,83	0,82	0,81	0,82
650	—	—	—	0,85	0,83	—

Какъ только температура повышалась до 700°, начиналось явленіе кипѣнія электролита, э. д. сила становилась непостоянной и быстро падала.

Элементы Jacques'a не даютъ токовъ замѣтной силы. При 400° и плотностяхъ тока въ 0,02 ампера на кв. сантим. ихъ

1) Прокаленный ламповый уголь, или коксъ.

2) Me—название приведено въ первой строкѣ таблицы.

поляризація уже досягаєть половини начальної э. д. силы. При 500° элементы работают лучше, но все-таки практического значенія они имѣть не могутъ.

Теорія угольного электрода такихъ элементовъ та же, что и магниеваго электрода ¹⁾. У поверхности угля понижается концентрація окислителя (буде-то іонъ гидроксила, или іонъ кислорода или іонъ любого окислителя); иными словами, при высокой температурѣ уголь является восстановительнымъ электродомъ. Съ послѣднимъ вполне согласуется фактъ, наблюденный Бехтеревымъ, что при замѣтныхъ концентраціяхъ окислителя (KNO₃; Na₂O₂ и т. п.) электродный потенциалъ угля падаетъ.

Замѣняя ѣдкій натръ другими электролитами, удалось работать при болѣе высокихъ температурахъ. Наилучшій результатъ далъ элементъ:



При 1300° послѣдній элементъ показываетъ э. д. силу около одного вольта, совпадающую съ величиной, вычисленной по правилу В. Томсона. Несомнѣнно, что окись желѣза въ данныхъ условіяхъ играетъ роль соединеній марганца въ элементѣ Jacques'a, т. е. служитъ передатчикомъ кислорода, восстанавливаясь у угля до металлическаго желѣза.

Угольная проблема въ ея современномъ положеніи должна быть признана безнадежной. Только новыя *открытія* въ этой области могутъ способствовать ея рѣшенію. Вѣроятноѣ всего, что угольный элементъ, если таковой будетъ открытъ, будетъ представлять нѣчто въ родѣ „обратной“ электрической печи, дающей при очень высокой температурѣ гальваническій токъ.

¹⁾ Замѣна, въ указанной выше второй электрохимической реакціи угля, іоновъ гидроксила іонами кислорода сути дѣла не измѣняетъ и объясняется только высокой температурой, при которой непосредственное участіе воды въ реакціи не доказано.

Глава XIX.

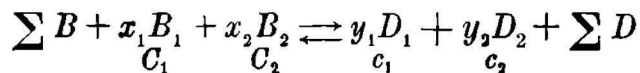
Электродвижущія силы и химическія реакціи. Аккумуляторы.

§ 1. Свободная энергія химической реакціи и э. д. сила. Когда вещества взяты въ столь разрѣженномъ состояніи, что къ нимъ примѣнимы законы идеальнаго газа или простѣйшіе законы осмотического давленія, тогда изотермическое измѣненіе свободной энергіи системы, зависящее отъ измѣненія концентраціи (см. стр. 156), вычисляется по уравненію:

$$A = RT \log. \text{nat.} \frac{C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \dots}{c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \dots}$$

гдѣ C_1, C_2, C_3 и т. д. соотвѣтствуютъ самопроизвольно уменьшающимся концентраціямъ отъ нормальной, принятой за единицу измѣренія, до названной; а c_1, c_2, c_3 и т. д. отвѣчаютъ самопроизвольно возрастающимъ концентраціямъ. Понятно, что въ зависимости отъ знака для A , концентраціи, находящіяся въ числительѣ и знаменателѣ, могутъ обмѣняться мѣстами.

Примѣнимъ послѣднее уравненіе къ химической реакціи:



гдѣ B и D соотвѣтствуютъ твердымъ тѣламъ ¹⁾, участвующимъ

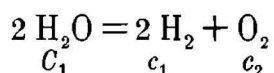
¹⁾ Обычно сюда относятъ также жидкія тѣла. Мы полагаемъ, что, примѣняя уравненія свободной энергіи, должно принимать во вниманіе постоянство молекулярнаго строенія вещества. Жидкости съ измѣненіемъ P и T мѣняютъ свое молекулярное строеніе, ибо онѣ представляютъ смѣсь простыхъ и сложныхъ молекулъ въ состояніи диссоціаціи. Нормальныя жидкости, т. е. состоящія по преимуществу изъ простыхъ молекулъ, только количественно, а не по существу отличаются отъ ассоціированныхъ жидкостей. Отсутствіе постоянства молекулярнаго строенія для жидкостей исключаетъ ихъ въ данномъ случаѣ изъ цикла конденсированныхъ системъ.

щимъ въ реакціи; B_1, B_2 и D_1, D_2 представляютъ переменныя концентраціи, вступающія въ реакцію (соотвѣтственно) x_1, x_2, y_1 и y_2 числомъ молекулъ.

Примѣняя послѣднее уравненіе, получимъ для разницы свободной энергіи (a_1) химической реакціи, протекающей съ концентраціями C_1, C_2, c_1, c_2 отъ свободной энергіи химической реакціи съ нормальными концентраціями слѣдующее выраженіе:

$$a_1 = RT \log. \text{nat.} \frac{C_1^{x_1} C_2^{x_2}}{c_1^{y_1} c_2^{y_2}} \quad \text{уравн. № 1}$$

Напримѣръ, для случая диссоціи воды въ газообразномъ состояніи:



изъ уравн. № 1 выводится:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = RT \log. \text{nat.} \frac{C_1^2}{c_1^2 c_2}$$

Въ случаѣ равновѣсія уравн. № 1 приметъ видъ:

$$a_x = RT \log. \text{nat.} \frac{1}{K} \quad \text{уравн. № 2}$$

гдѣ K — константа равновѣсія ¹⁾.

Если изъ уравненія № 1 вычесть уравненіе № 2, тогда получается:

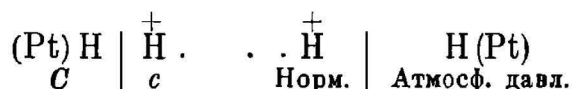
$$a = a_1 - a_x = RT \log. \text{nat.} \frac{K C_1^{x_1} C_2^{x_2}}{c_1^{y_1} c_2^{y_2}} \quad \text{уравн. № 3}$$

Примѣнимъ послѣднее уравненіе къ обратимому гальваническому элементу съ химической реакціей, отвѣчающей вышенаписанной схемѣ, тогда вмѣсто a должно подставить соотвѣтствующую величину, измѣренную въ электрическихъ единицахъ, что приведетъ къ выраженію для э. д. силы:

$$E = \frac{RT}{rF} \log. \text{nat.} \frac{K \cdot C_1^{x_1} C_2^{x_2}}{c_1^{y_1} \cdot c_2^{y_2}} \quad \text{уравн. № 4}$$

¹⁾ Опять-таки, константа можетъ быть и въ числитель — нѣкая K_1 при чемъ очевидно, что новая $K_1 = \frac{1}{K}$.

Послѣднее уравненіе можно считать универсальнымъ для выраженія зависимости э. д. силы отъ концентрацій (на электродахъ и у электродовъ). Электродный потенциалъ представляетъ не что иное, какъ э. д. силу элемента типа Сми съ постоянными концентраціями у нормального электрода, слѣдовательно уравненіе № 4 выражаетъ также зависимость электродныхъ потенциаловъ отъ переменныхъ концентрацій. Такъ, напримѣръ, для случая водородъ платинового электрода ¹⁾:

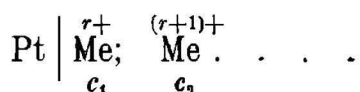


получимъ изъ уравн. № 4:

$$\varepsilon_h = \frac{RT}{F} \log. \text{nat.} \frac{K C}{c}$$

т. е. получается непосредственно основное уравненіе для электродного потенциала ²⁾.

Для случая окислительно-восстановительной цѣпи типа:



непосредственно получится уравненіе Peters'a.

Примѣняя уравненіе № 4 къ элементу Беккереля стр. 275 и перемѣщая константу въ знаменатель (согласно подстрочному примѣчанію), получаемъ:

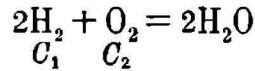
$$E = \frac{RT}{F} \log. \text{nat.} \frac{c_1 \cdot c_2}{K_w}$$

гдѣ c_1 и c_2 отвѣчаютъ переменной концентраціи гидроксила и іона водорода у разныхъ полюсовъ, при постоянствѣ концентраціи раствореннаго въ платинѣ водорода.

¹⁾ Понятно съ поправкой на диффузионную цѣпь.

²⁾ Можно было бы съ самаго начала нашего курса всѣ выводы построить на методѣ свободной энергіи, однако, тогда ускользнула бы та наглядность, которая получается при примѣненіи механическихъ представлений, т. е. осмотического давленія и т. п.

Примѣняя къ образованію воды ¹⁾ (въ жидкомъ состояніи):



уравненіе № 4 получаемъ ²⁾:

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{RT}{4F} \log. \text{nat.} \frac{C_1^2 C_2}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$$

при C_1 и C_2 равныхъ единицѣ получается уравненіе Преупера (см. стр. 279).

Уравненіе № 4 успѣшно примѣнялось къ сложнымъ процессамъ окисленія и восстановленія. Напримѣръ, къ электродамъ съ хлорноватистой кислотой, съ озономъ, къ восстановительнымъ электродамъ съ сѣрнистымъ калиемъ и натріемъ и др.

Современное ученіе о зависимости э. д. силы аккумуляторовъ отъ концентраціи электролитовъ разработано также въ связи съ ученіемъ о свободной энергіи.

§ 2. **Аккумуляторы.** Аккумуляторами или вторичными элементами называютъ электролитическія ячейки, въ которыхъ продолжительной поляризаціей (заряженіемъ гальваническимъ токомъ) удается накопить запасъ энергіи. Заряженные аккумуляторы представляютъ элементы, въ которыхъ имѣется запасъ химической энергіи легко и удобно переводимой въ электрическую. Послѣдній переходъ называется разряженіемъ (разрядомъ) или работой аккумуляторовъ. Теоретическій идеаль — полная обратимость аккумулятора — соотвѣтствуетъ практическому стремленію достигнуть наибольшей утилизаціи энергіи, затраченной на заряженіе, т. е. къ возможно полному ея обратному полученію при разряженіи аккумулятора.

Нормальные элементы, удовлетворяющіе требованію полной обратимости при очень слабыхъ токахъ, не пригодны въ

¹⁾ Концентрація H_2O постоянна, ибо T и P остаются постоянными.

²⁾ $r = 4$, такъ какъ $K_{\text{H}_2\text{O}}$ опредѣлена для молекулярнаго количества O_2 , т. е. для четырехъ эквивалентовъ.

качествѣ вторичныхъ элементовъ не только по причинѣ ихъ большого внутренняго сопротивленія, но и благодаря тому, что короткое замыканіе приводитъ къ замѣнѣ нормальныхъ электрохимическихъ реакцій новыми (см. стр. 337), въ результатѣ получаются необратимыя реакціи. Элементы съ двумя жидкостями (Даниеля, Грове и др.) также не пригодны въ качествѣ аккумуляторовъ, ибо не удовлетворяютъ требованію устойчивости системы во времени (диффузія приводитъ къ смѣшенію жидкостей), кромѣ того они не выдерживаютъ механическихъ сотрясеній, приводящихъ къ ускоренію диффузіи. Кромѣ обратимости, механической и химической устойчивости системы техника требуетъ отъ вторичнаго элемента, чтобы онъ былъ по возможности легкимъ. Последнее требованіе соотвѣтствуетъ наибольшей емкости для электрической энергіи на единицу вѣса. Технически пригодными аккумуляторами въ настоящее время можно считать только, описанные ниже, свинцовые и Эдисоновскіе элементы.

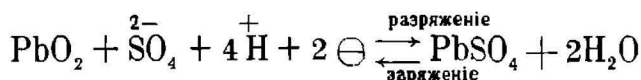
Аккумуляторы имѣютъ громадное техническое значеніе не только благодаря удобству работы съ ними—какъ-то переносные элементы, батареи съ распределительными досками и т. п.,—но и благодаря примѣненію въ качествѣ запасныхъ и буферныхъ батарей на центральныхъ электрическихъ станціяхъ. Когда временно недостаетъ энергіи на центральной электрической станціи (порча машины и т. п.) аккумуляторы включаются какъ работающіе элементы. Обратное, когда спросъ энергіи на линіи уменьшается, а въ то же время не выгодно останавливать машины, аккумуляторы заряжаются.

§ 3. **Свинцовые аккумуляторы.** Первый аккумуляторъ былъ открытъ и разработанъ Плантэ (Gaston Planté въ 1860 г.). Плантэ погружалъ двѣ большія, но тонкія пластинки свинца въ растворъ сѣрной кислоты, сворачивая ихъ изолированными одна отъ другой спиралями. Поляризуя повторно и разряжая, Плантэ выработывалъ на одной изъ нихъ слой пористаго свинца, а на другой слой перекиси свинца. Плантэ полагалъ, что во время разряженія такого аккумулятора перекись свинца и свинецъ превращаются въ окись свинца.

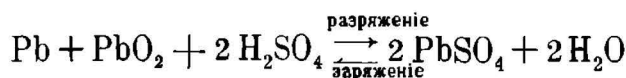
Позже I. H. Gladstone изучилъ уменьшение концентрации сѣрной кислоты во время работы такого элемента и показалъ, что оно сопровождается образованиемъ PbSO_4 . Совмѣстно съ своими сотрудниками Gladstone показалъ, что уменьшение концентрации сѣрной кислоты въ аккумуляторѣ пропорціонально количеству прошедшаго электричества. Основываясь на этомъ, была предложена „сульфатная“ теорія. Согласно послѣдней, въ ея современной интерпретаціи, у отрицательнаго полюса аккумулятора совершается электрохимическая реакція:



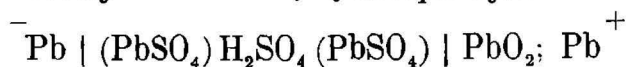
а у положительнаго полюса совершается:



Сумма этихъ реакцій даетъ химическую реакцію:



Согласно этому схема аккумулятора будетъ:



Электродный потенциалъ отрицательнаго полюса сравнительно мало мѣняется отъ концентрации сѣрной кислоты и, при концентраціяхъ близкихъ къ молекулярно-нормальной, равенъ 0,34 (см. № 23 табл. XLIV). Для положительнаго полюса табл. XLIV (№ 112) даетъ—1,63 вольта. Такимъ образомъ общая э. д. сила аккумулятора съ нормальными концентраціями (4H^+ и SO_4^{2-}) вычисляется равной 1,97, что близко къ э. д. силѣ при двухнормальной концентраціи H_2SO_4 (см. табл. XLVI).

§ 4. Устройство лабораторнаго аккумулятора. Оставляя въ сторонѣ описаніе различныхъ сюда относящихся патентовъ (излагается въ курсахъ прикладной электрохиміи), скажемъ

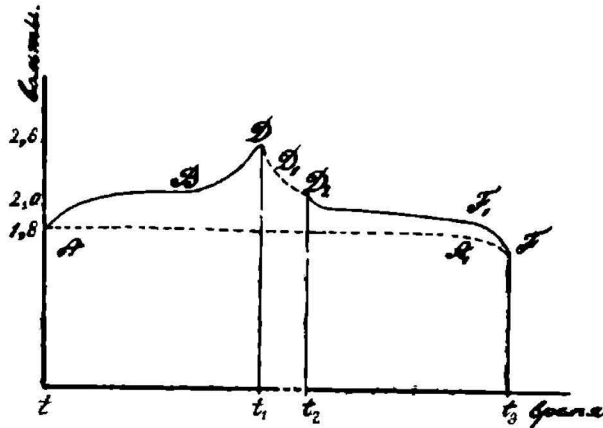
нѣсколько словъ объ устройствѣ аккумулятора пригоднаго для лабораторнаго ознакомленія и изученія.

Свинцовые электроды отливаютъ, примѣняя латунныя формы. Полученныя пластинки въ видѣ рѣшетокъ съ ромбическими отверстіями служатъ остовомъ для активной массы. Отверстія отрицательной пластинки, послѣ ея обработки известковымъ молокомъ, заполняютъ пастой изъ свинцоваго глѣта и сѣрной кислоты (уд. в. около 1,2); а положительную пластинку „пастируютъ“ смѣсью глѣта, сурика и сѣрной кислоты. Затѣмъ пластинки „формируютъ“, погружая въ растворъ H_2SO_4 уд. вѣса отъ 1,15 до 1,18. Формировка сводится къ повторному зарядженію и разрядженію аккумулятора. Очень сильныя токи при формировкѣ вызываютъ выдѣленіе водорода и даже возстановленіе сѣрной кислоты у катода и выдѣленіе кислорода у анода. Очень слабыя токи ведутъ къ неравномѣрной формировкѣ и къ самопроизвольному образованію сѣрнокислаго свинца въ пластинкахъ, о чемъ можно судить по измѣненію уд. вѣса сѣрной кислоты. Плотность тока около 0,003 на кв. сантиметръ въ большинствѣ случаевъ приводитъ къ удовлетворительнымъ результатамъ. Матеріалы, служащіе для приготовленія аккумуляторовъ, должны отличаться своей чистотой: сѣрная кислота не должна содержать примѣсей соляной кислоты, а также слѣдовъ солей цинка, желѣза и т. п., иначе на положительной пластинкѣ аккумулятора развиваются мѣстные токи, ибо хлориды, способствуя возстановленію перекиси свинца, а также выдѣлившіеся металлы образуютъ мѣста съ болѣе высокимъ потенциаломъ, чѣмъ потенциалъ перекиси свинца.

§ 5. Зарядженіе и разрядженіе аккумуляторовъ. Активная масса аккумулятора состоитъ изъ пористаго свинца съ одной стороны и пористой перекиси свинца съ другой.

Этимъ обстоятельствомъ опредѣляется теченіе процессовъ при зарядженіи и разрядженіи. Зарядженіе характеризуется кривой *ABD* (фиг. 52). Возрастаніе э.-д. силы связано съ увеличеніемъ концентраціи сѣрной кислоты въ порахъ положительнаго электрода, благодаря превращенію сѣрно-

кислого свинца въ сѣрную кислоту и перекись свинца ¹⁾). Область *BD*, когда э.-д. сила достигаетъ 2,5 вольта, сопро-



Фиг. 52.

вождается выдѣленіемъ газовъ, какъ говорятъ, кипѣніемъ аккумуляторовъ. Теоретически разложеніе воды съ выдѣленіемъ водорода и кислорода должно было бы наступить около 1,7 вольта, но наднапряженіе позволяетъ поднять значительно эту величину раньше, чѣмъ начнется процессъ разложенія воды съ выдѣленіемъ газовъ. Пунктирный участокъ DD_1D_2 отвѣчаетъ періоду храненія заряженного аккумулятора. За это время э.-д. сила аккумулятора падаетъ и приближается къ нормальной величинѣ (см. слѣд. §); въ это время совершаются процессы диффузионнаго характера и концентраціи электролитовъ въ порахъ выравниваются съ общей концентраціей ихъ въ аккумуляторѣ. Кривая D_2F_1F соотвѣтствуетъ процессу разряженія аккумулятора. Затѣмъ пунктирная кривая FA_1A отвѣчаетъ храненію разряженного элемента. Подъемъ э.-д. силы FA_1 подмѣчается при предварительномъ разряженіи аккумулятора сильными токами, и объясняется опять-таки диффузіей сѣрной кислоты въ обднѣвшія ея поры активной массы. Замкнутая кривая

¹⁾ Для этого процесса предложены различныя теоріи, однако онѣ не вносятъ ничего существеннаго въ пониманіе процессовъ, протекающихъ въ аккумуляторѣ. Весьма вѣроятно, что сначала образуются четырехвалентныя соединенія свинца, которыя гидролизуютъ на PbO , и $2H_2SO_4$.

$ABDD_1D_2F_1FA_1A$ даетъ общую характеристику процесса заряженія и разряженія. Если сила тока все время остается постоянной, тогда поверхность $t^\circ ABDt_1$ пропорціональна количеству энергіи, потраченной на заряженіе аккумулятора; а поверхность $t_2D_2F_1Ft_3$ пропорціональна полученной энергіи. Отношеніе величины второй поверхности къ первой даетъ долю полезнаго дѣйствія аккумулятора ¹⁾.

§ 6. **Нормальная элентродвижущая сила аккумулятора.** Если бы мы стали базировать на принципѣ обратимости, тогда за нормальную э.-д. силу аккумулятора должно бы было считать ту, которая не измѣняется при непродолжительномъ заряженіи или разряженіи токами малой плотности. Пористая структура активной массы, приводящая къ рѣзкому измѣненію концентрацій электролита въ порахъ даже при слабыхъ токахъ, усложняетъ вопросъ и дѣлаетъ практически невозможнымъ примѣненіе указаннаго положенія. Правда, когда берутся электроды съ очень большой поверхностью и при слабыхъ токахъ, удается получить постоянство э.-д. силы при разряженіи и заряженіи, но въ такихъ случаяхъ плотность тока настолько мала, что вліяніе тока на пластинку сводится къ нулю, т. е. аккумуляторъ ведетъ себя такъ же, какъ и тогда, когда черезъ него никакіе токи не проходятъ. При работѣ съ токами большой плотности всегда наблюдается при зарядѣ большая э.-д. сила, чѣмъ при разрядѣ. Поэтому за нормальную э.-д. силу считаютъ обычно ту, которая наблюдается черезъ нѣкоторый промежутокъ послѣ заряженія аккумулятора и послѣ непродолжительнаго разряженія его слабымъ токомъ, когда наступаетъ періодъ сравнительнаго постоянства э.-д. силы. Однако, строгаго постоянства э.-д. силы не наблюдается. Точнаго соглашенія

¹⁾ Въ лабораторіяхъ это отношеніе опредѣляютъ взвѣшиваніемъ, вырѣзанныхъ изъ діаграммы, соответствующихъ бумажныхъ поверхностей. Діаграмму получаютъ нанесеніемъ ординатъ, отвѣчающихъ измѣряемому времени отъ времени э. д. силамъ, причемъ, варьируя сопротивление, какъ во время заряженія, такъ и во время разряженія, поддерживаютъ одну и ту же силу тока. Разряженіе прекращаютъ, когда э. д. сила уменьшилась на 10% противъ нормальной.

еще не выработано, поэтому данные разных авторов отличаются для аккумуляторов одного и того же состава иногда на 0,01 вольта. В таблицѣ XLVI приведены данные, перечисленные интерполяціей для полныхъ единицъ концентраціи, пользуясь опытнымъ матеріаломъ работы Thibaut 1913 г. Э.-д. сила 10-нормального раствора перечислена изъ данныхъ Долечалека.

Т а б л и ц а XLVI.

Электродвижущая сила свинцовыхъ аккумуляторовъ.

Молекулярная концентрація сѣрной кислоты.	Удѣльный вѣсъ электролита 15°/4°.	% содержаніе H ₂ SO ₄ .	Э. д. сила при 20°. Вольты.	Температурный коэффициентъ. Милливольты.
1	1,063	9,22	1,897	0,14
2	1,123	17,45	1,959	0,29
3	1,181	24,9	2,017	0,28
4	1,236	31,7	2,075	0,26
5	1,289	38,0	2,132	0,21
10	1,542	63,8	2,35 (Dol.)	—

Приведенныя въ табл. XLVI данныя Thibaut съ достаточнымъ приближеніемъ выражаются уравненіемъ ¹⁾:

$$E_{10^{\circ} - 40^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,84 + 0,006 D \cdot \text{Cnt.}$$

гдѣ D плотность, а Cnt. процентное содержаніе сѣрной кислоты.

Измѣненіе э.-д. силы свинцоваго аккумулятора зависитъ главнымъ образомъ отъ перекиснаго электрода.

§ 7. Перекисные электроды. Примѣняя уравненіе № 4 къ электрохимической реакціи положительной пластинки свинцовыхъ электродовъ (см. § 3, см. № 112 табл. XLIV) получаемъ:

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \log. \text{nat. } K c^4 \cdot c_1$$

¹⁾ Данное Долечалека на 0,07 вольта ниже вычисляемаго.

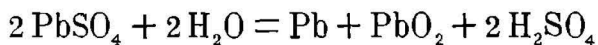
гдѣ c —концентрація іона водорода и c_1 концентрація іона $\overset{2-}{\text{SO}}_4$. Примѣненіе этого уравненія къ электродамъ съ перекисью свинца, согласно даннымъ большинства авторовъ, не приводило къ вполне удовлетворительнымъ результатамъ, что легко объясняется недостаточной воспроизводимостью э.-д. силы¹⁾, какъ объ этомъ упоминалось выше. Два совершенно тождественно приготовленные положительные электрода даютъ расхождение, часто превышающее нѣсколько милливольтъ.

Провѣрить законы для перекисныхъ электродовъ удалось на пластинкахъ платины, покрытыхъ перекисью марганца и погруженныхъ въ смѣсь кислоты и растворимой соли марганца. Электрохимическая реакція, отвѣчающая послѣднему случаю, будетъ № 104 табл. LXIV. Она получается благодаря растворимости и іонизаціи солей марганца, такъ что аніонъ кислоты въ правой и лѣвой части равенства элиминируется. Уравн. № 4 въ послѣднемъ случаѣ даетъ:

$$\epsilon = \frac{RT}{2F} \log. \text{nat.} \frac{K c^4}{c_2}$$

гдѣ c_2 будетъ концентрація іона марганца. Это уравненіе было провѣрено въ 1895 г. Tower'омъ.

§ 8. Зависимость э. д. силы свинцовыхъ аккумуляторовъ отъ концентраціи сѣрной кислоты. Измѣренія Долечалека 1901 г. и Тибо 1913 г. даютъ э. д. силы аккумуляторовъ съ различной концентраціей сѣрной кислоты. Точность этихъ измѣреній можно признать достаточной, чтобы попытаться къ нимъ примѣнить слѣдствія, вытекающія изъ основного уравненія для свободной энергіи № 1, стр. 205. Въ данномъ случаѣ dP будетъ разницей упругостей пара надъ разбавленнымъ и болѣе концентрированнымъ растворомъ сѣрной кислоты; а V_H объемъ пара, отвѣчающій тому числу молекулъ воды, которыя должны быть перенесены изъ одного раствора въ другой при реакціи—



¹⁾ Долечалекъ въ своей извѣстной монографіи, посвященной аккумуляторамъ, считаетъ, что ему удалось съ достаточной точностью подтвердить вышеупомянутое уравненіе.

чтобы при этомъ концентрація сѣрной кислоты измѣнилась на двѣ молекулы. Очевидно, что это число равно $2N + 2$, гдѣ N будетъ число молекулъ воды, въ которыхъ растворена одна граммъ-молекула сѣрной кислоты, а $+2$ компенсируетъ исчезаніе двухъ молекулъ воды, благодаря происходящей химической реакціи. Такимъ образомъ:

$$V_H = (2N + 2) V$$

гдѣ V молекулярный объемъ паровъ воды. Заменяя V его обычнымъ значеніемъ для вещества, обладающаго нормальнымъ молекулярнымъ вѣсомъ въ газообразномъ состояніи и r приравнивая 2, получаемъ изъ уравн. № 1, стр. 205:

$$dE = \frac{RT}{F} (N + 1) \frac{dP}{P}$$

Для интегрированія этого уравненія нужно знать зависимость P отъ N . Для концентрированныхъ растворовъ сѣрной кислоты не извѣстна функція, связующая P и N , поэтому приходится ограничиться приближеннымъ рѣшеніемъ ¹⁾, въ предѣлахъ отъ N_2 до N_1 и отъ P_2 до P_1 при небольшихъ разницахъ ΔE получается:

$$\Delta E = \frac{N_2 + N_1 + 2}{2} \frac{RT}{F} \log. \text{ nat. } \frac{P_1}{P_2}$$

гдѣ P_1 относится къ упругости пара надъ разбавленнымъ растворомъ, т. е. $P_1 > P_2$ и $N_1 > N_2$. Предлагаемое рѣшеніе можетъ быть дѣйствительно только въ ограниченной области измѣненія N , поэтому оно не пригодно для разбавленныхъ растворовъ. При 0° изъ послѣдняго уравненія вычисляется:

$$\Delta E = 0,054 \frac{N_2 + N_1 + 2}{2} \lg \frac{P_1}{P_2} . . \text{ уравн. № 5}$$

Э. д. сила аккумулятора въ предѣлахъ отъ нормальной

¹⁾ Въ учебникахъ въ большинствѣ случаевъ приводится болѣе сложное рѣшеніе, принадлежащее Дюлечалеку, заключающее невычисленный интеграль, однако при окончательномъ перечисленіи рѣшеніе Дюлечалека приводитъ къ предлагаемому нами результату.

до пяти нормальной кислоты ¹⁾ при 0° (см. табл. XLVII) съ достаточнымъ приближеніемъ вычисляется изъ уравненія:

$$E^{\circ}_{1 \text{ н.} - 5 \text{ н.}} = 1,894 + 0,0585 (n-1) \quad \text{уравн. № 6}$$

При измѣненіи концентраціи на молекулу H₂SO₄ э. д. сила аккумулятора возрастаетъ на 58,5 милливольтъ.

Т а б л и ц а XLVII.

%, концентрація H ₂ SO ₄	%, содержание H ₂ SO ₄	Удельный вѣсъ H ₂ SO ₄	E° э. д. сила аккумулятора въ вольтахъ при 0°.	Упругость пара надъ растворомъ H ₂ SO ₄ при 0°.	ΔE въ милливольтъ вычислена по ур. № 4	N
1	9,22	1,063	1,894	4,452	48	53,6
2	17,45	1,123	1,953	4,235	57	25,75
3	24,9	1,181	2,011	3,791	49	16,43
4	31,7	1,236	2,070	3,302	54	11,73
5	38,0	1,289	2,128	2,698		8,89

Какъ видно изъ табл. XLVII, вычисленное ΔE колеблется въ предѣлахъ отъ 48 до 57 милливольтъ, что, съ извѣстнымъ приближеніемъ, отвѣчаетъ опытно найденной величинѣ 58,5 милливольтъ.

Для очень разбавленныхъ растворовъ уравненіе № 5 и № 6 не пригодны. Для концентрацій меньше нормальной Долечалека предлагаетъ уравненіе ²⁾:

$$E^{\circ} = 1,917 + 0,120 \lg n$$

сопс. < 1 н.

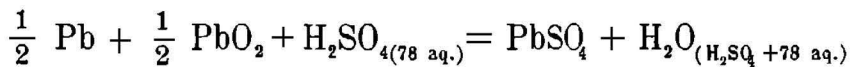
послѣднее дѣйствительно до 0,00046 нормального раствора

¹⁾ Перечислено нами изъ данныхъ Thibaut.

²⁾ Данное Долечалека для нормального раствора H₂SO₄ отличается отъ даннаго Тибо на 23 милливольтъ.

H_2SO_4 , для котораго E° вычисляется 1,52, а опытно найдено 1,49 вольта.

§ 9. Температурный коэффициентъ свинцовыхъ аккумуляторовъ. Чельцовъ еще въ 1885 году термохимическими изслѣдованіями показалъ, что температурный коэффициентъ э. д. силы аккумуляторовъ долженъ быть очень малой величиной. Изслѣдованія Долечалека показали, что приблизительно для 0,7 нормальнаго раствора температурный коэффициентъ равенъ нулю, т. е. къ этому случаю примѣнимо правило В. Томсона (стр. 190). Химическая реакція эквивалента растворенія свинца въ сѣрной кислотѣ 0,7 нормальной напишется



Что обозначаетъ: теплота реакціи вычисляется изъ теплотъ образованія PbSO_4 изъ граммъ-эквивалента свинца и перекиси свинца и раствора сѣрной кислоты 0,7 нормальной (78 частицъ воды на одну частицу сѣрной кислоты) — теплота разбавленія сѣрной кислоты одной частицей воды. Подставляя соотвѣтствующія теплоты образованія, выраженные въ большихъ калоріяхъ, получаемъ:

$$\begin{array}{ccccccc} \frac{1}{2} \text{Pb} & \frac{1}{2} \text{PbO}_2 & \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{PbSO}_4 & \text{H}_2\text{O} & & \\ 0 & + 31,2 & + 209,8 & = 216,2 & + 68,36 & - Q & \end{array}$$

Q получается равнымъ 43,56 большихъ калорій, откуда по Томсону э. д. сила вычисляется равной 1,89 вольта. Согласно опытнымъ даннымъ, по уравн. № 6, вычисляется э. д. сила равной 1,876, т. е. получается удовлетворительное согласіе.

Если обратиться къ болѣе концентрированнымъ растворамъ сѣрной кислоты, тогда для вычисленія э. д. силы должно примѣнять уравненіе Гиббса-Гельмгольца (см. стр. 192).

¹⁾ Данное Mixer 1909 г., остальные данныя Thomsen'a.

²⁾ Теплотой разбавленія можно пренебречь.

Для примѣра вычислимъ э. д. силу для 3 нормальной сѣрной кислоты при 20°, получается ¹⁾):

$$E = \frac{44,5}{23,05} + 293 \cdot 0,28 \cdot 10^{-3} = 2,012 \text{ вольта}$$

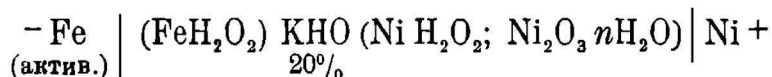
Съ послѣдней величиной хорошо согласуется данное табл. XLVI.

§ 10. **Емкость аккумуляторовъ.** Для техническихъ цѣлей имѣеть большое значеніе емкость аккумулятора, т. е. количество энергіи, которое аккумулируетъ данный вторичный элементъ на единицу его вѣса. Если бы элементъ состоялъ только изъ активной массы, тогда емкость была бы пропорціональна его э. д. силѣ и обратно пропорціональна суммѣ эквивалентныхъ вѣсовъ всѣхъ реагирующихъ веществъ. Но такъ какъ въ составъ элемента входятъ, кромѣ того, электролиты и пластины, на которыхъ покоится активная масса, а также сосуды и т. п., то вѣсъ этихъ матеріаловъ играетъ доминирующее значеніе. Очевидно, что выгодно брать по возможности меньшее количество электролита и по возможности тонкіе и удѣльно легкія электродныя пластины. Свинцовые препараты во всѣхъ отношеніяхъ (кромѣ э. д. силы) являются мало выгоднымъ матеріаломъ: эквивалентъ свинца 103,5—одинъ изъ наиболѣе высокыхъ, таковъ же и его удѣльный вѣсъ (литой свинецъ $D^{0/4} = 11,35$). Этимъ объясняется, что емкость свинцоваго аккумулятора не удается повысить больше 32 уаттъ-(ваттъ)-часовъ на 1 кг. его вѣса. Послѣдняя величина достигается примѣненіемъ очень тонкихъ пластинъ въ качествѣ электродовъ, а также электролита сѣрной кислоты удѣльнаго вѣса 1,24, содержащаго выше 30% H_2SO_4 . Такіе аккумуляторы не долговѣчны и обычно не выдерживаютъ больше 250 зарядовъ. Въ сравненіи съ этимъ хорошіе аккумуляторы, при правильномъ съ ними обращеніи, могутъ служить пятнадцать, а иногда и больше лѣтъ.

¹⁾ Теплота образованія H_2SO_4 (18,4 ақ.) вычисляется по даннымъ Томсена равной 209 больш. калоріямъ, а теплота образованія граммъ молекулы воды вмѣстѣ съ теплотой разбавленія вычисляется равной 68,5 больш. калоріямъ.

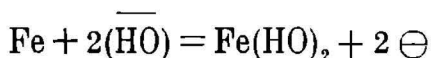
Малая емкость свинцовых аккумуляторов побуждала изобретателей отыскивать новые типы. Вполнѣ разработаннымъ типомъ вторичнаго элемента въ настоящее время можно считать Эдисоновскій аккумуляторъ.

§ 11. Эдисоновскій аккумуляторъ. Схема аккумулятора:



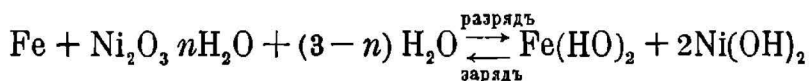
Желѣзо, погруженное въ ѣдкія щелочи, подѣ влияніемъ анодной поляризаціи становится пассивнымъ; чтобы сдѣлать его болѣе или менѣе продолжительное время активнымъ, необходимо примѣнять пористыя массы желѣза, полученныя возстановленіемъ окисловъ желѣза водородомъ, сверхъ того необходимо ихъ подвергнуть катодной поляризаціи.

Электрохимическая реакція Эдисоновскаго аккумулятора для отрицательнаго полюса будетъ:



Электродный потенциалъ этой реакціи равенъ 0,86 вольта. Электрохимическая реакція положительнаго полюса отвѣчаетъ № 75 таблицы XLIV.

Общая реакція въ элементѣ, полученная суммированіемъ электрохимическихъ реакцій, будетъ:



Соотвѣтствующая э. д. сила вычисляется равной $0,86 + 0,49 = 1,35$ вольта. Дѣйствительно, при очень слабыхъ токахъ, э. д. сила аккумулятора Эдисона отвѣчаетъ вычисленной величинѣ. При работѣ элемента э. д. сила падаетъ до 1,25 вольта.

Изъ химической реакціи элемента видно, что э. д. сила его не должна бы зависѣть отъ концентраціи ѣдкой щелочи въ томъ случаѣ, когда $n = 3$; ибо тогда, при зарядѣ и разрядѣ элемента, не выдѣлялась-бы и не поглощалась-бы активной массой вода электролита. При переменномъ n изъ уравне-

нія для свободной энергіи выводится измѣненіе э. д. силы съ концентраціей ѣдкаго кали:

$$\Delta E = N \cdot 1,983 \cdot 10^{-4} T \log \frac{P_1}{P_2}$$

гдѣ $N = \frac{3-n}{2}$, а P_1 и P_2 упругости пара надъ разбавленнымъ и концентрированнымъ растворомъ щелочи. При измѣненіи концентраціи ѣдкой щелочи отъ 2,8 норм. до 5,3 норм. ΔE было найдено 2,8 милливольты, а вычисляется на основаніи послѣдняго уравненія 3 милливольты ($n = 1,2$).

Аккумуляторы Эдисона обладаютъ почти такой емкостью, какъ наиболѣе емкіе свинцовые. Высокая стоимость препятствуетъ широкому ихъ распространенію и только въ автомобильномъ дѣлѣ и вообще въ подвижныхъ системахъ эти ячейки получили примѣненіе, какъ отличающіяся исключительной прочностью.

Глава XX.

Электрокапиллярныя явленія и отдѣльные потенціалы.

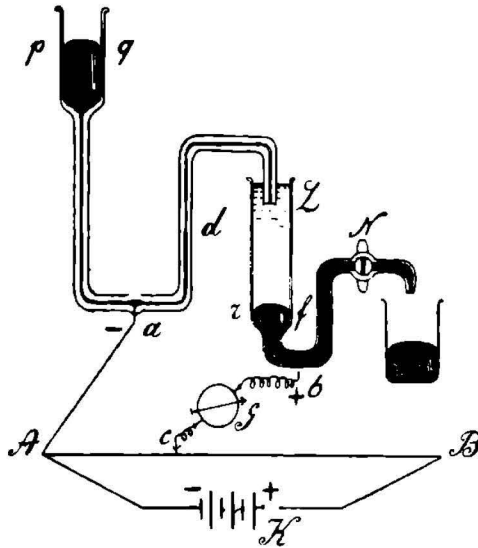
§ 1. Электрокапиллярныя явленія. Поверхности жидкихъ тѣлъ находятся въ состояніи особаго напряженія; ибо силы поверхностнаго натяженія приводятъ величину поверхности къ минимальной. Подъемъ жидкости въ капиллярѣ, смоченномъ этой жидкостью, а также пониженіе жидкости въ капиллярахъ съ несмачивающимися стѣнками объясняется также стремленіемъ поверхности жидкости къ минимальной величинѣ. Если жидкость наэлектризована, тогда электрическіе заряды, собравшіеся на ея поверхности, взаимно отталкиваются и слѣдовательно дѣйствуютъ въ обратномъ направленіи по сравненію съ силами поверхностнаго натяженія. При малой степени электризации на свободныхъ поверхностяхъ жидкостей дѣйствіе электрическихъ силъ мало замѣтно; но въ случаѣ образованія двойного электролитическаго слоя (Гельмгольцевскаго), это дѣйствіе легко обнаружить. Въ по-

слѣднемъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ конденсаторомъ. По мѣрѣ приближенія пластинокъ конденсатора емкость его возрастаетъ, а двойной Гельмгольцевскій слой на границѣ электрода и электролита представляетъ конденсаторъ большой емкости, благодаря крайней близости (порядка $1 \cdot 10^{-8}$ сант.) обѣихъ его пластинокъ, т. е. слоя электроновъ на металлѣ и слоя іоновъ въ электролитѣ. Замѣтныя количества электричества, накопившіяся на каждой изъ поверхностей двойного слоя, отталкиваются съ силами, которыя удается обнаружить при изученіи электрокапиллярныхъ явленій. Положеніе въ капиллярѣ ртутнаго мениска, соприкасающагося съ электролитомъ, опредѣляется не только взаимодействіемъ силъ поверхностнаго натяженія ртути и электролита¹⁾, но и степенью электризаціи поверхности ртути. Электризація ртути — буде-то положительная или отрицательная — приводитъ къ подъему ея уровня въ капиллярѣ.

Относящіеся сюда факты были подмѣчены еще въ 1802 г. Изучены подробно электрокапиллярныя явленія французскимъ физикомъ Липманомъ (Gabr. Lippmann) въ 1873 г. Липманъ построилъ нѣсколько приборовъ, суммарная схема которыхъ дана на фиг. 53. Зачерненныя мѣста на фиг. 53 соотвѣтствуютъ ртути, а остальная часть капилляра dL и сосудъ Lrf наполнены двухнормальнымъ растворомъ сѣрной кислоты. Когда цѣпь $A a d L b c A$ разомкнута, положеніе уровня ртути d въ капиллярѣ оказывается отчасти случайнымъ. Если та же цѣпь замкнута, тогда въ хорошо очищенномъ капиллярѣ ртуть останавливается на совершенно опредѣленномъ уровнѣ. Если теперь замкнуть также цѣпь $A c B K A$, т. е. ввести въ цѣпь съ капилляромъ нѣкоторую небольшую э. д. силу, такъ чтобы токъ шелъ отъ сѣрной кислоты къ ртути въ капиллярѣ, тогда уровень ртути понизится. Стрѣлка гальванометра G сначала покажетъ не-

¹⁾ Силы поверхностнаго натяженія ртути настолько велики по сравненію съ силами поверхностнаго натяженія электролитовъ—водныхъ растворовъ, что въ дальнѣйшемъ мы будемъ говорить только о поверхностномъ натяженіи ртути.

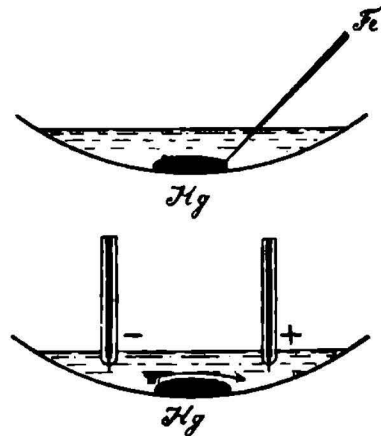
большое отклонение и вскорѣ придетъ почти къ нулю. Наибольшее понижение ртути въ капиллярѣ наблюдается при



Фиг. 53.

вышеупомянутомъ направленіи тока, когда э. д. сила, отвѣтвленная въ цѣпь съ капиллярной поверхностью, достигнетъ 0,9 вольта (электролитъ—сѣрная кислота).

§ 2. „Электрoхимическое сердце“. Опытъ, позволяющій въ эффектной формѣ наблюдать электрокапиллярныя явленія, получилъ названіе, приведенное въ заглавіи параграфа. Помѣщая каплю ртути, имѣющую приблизительно сантиметръ въ поперечникѣ, въ большомъ часовомъ стеклѣ, наливая сверху сѣрной кислоты съ небольшимъ содержаніемъ хромовой и теперь, прикасаясь къ каплѣ ртути, какъ показано на фиг. 54 (верхній рис.), желѣзнымъ стержнемъ (укрѣпленнымъ неподвижно), наблюдаютъ непрерывную пульсацію капли ртути. Ртуть въ моментъ прикосновенія отскакиваетъ отъ желѣзнаго стержня, затѣмъ снова съ нему прикасается и т. д.; при отсутствіи сотрясеній, перемѣщающихъ желѣзный стержень, пульсація



Фиг. 54.

капли ртути длится цѣлые часы, если только удачно подобрать взаимное положеніе желѣзнаго стержня и ртути.

Объясняется это явленіе тѣмъ, что до прикосновенія къ желѣзному стержню поверхность ртути наэлектризована (положительно), благодаря этому капля принимаетъ болѣе или менѣе плоскую форму. Въ моментъ прикосновенія желѣзнаго стержня развивается токъ, ртуть отдаетъ желѣзу свое положительное электричество и сейчасъ же принимаетъ болѣе выпуклую форму, отдѣляясь отъ желѣзнаго стержня; затѣмъ, снова поляризуется, снова становится болѣе плоской, снова прикасается къ желѣзному стержню, опять-таки, снова отскакиваетъ и т. д.

§ 3. **Неравнобѣрная электризація поверхности ртути.** Christian-сенъ въ 1903 г. производилъ опыты съ неравнобѣрной электризаціей поверхности ртути. Онъ погружалъ въ сѣрную кислоту два электрода, платиновыя острія (какъ на фиг. 54, нижній рисунокъ) и пропускалъ токъ; тогда ртуть, служа промежуточнымъ электродомъ, съ одной стороны поляризовалась положительнымъ электричествомъ, съ другой отрицательнымъ. Небольшія э. д. силы вызывали въ послѣднемъ случаѣ движеніе ртути на поверхности согласно стрѣлкѣ на фиг. 54.

При повтореніи опыта Christiansen'a съ трудомъ удается при помощи бусъ, какъ совѣтуетъ авторъ, продемонстрировать движеніе поверхности ртути, ибо бусы еще до прохожденія тока соскальзываютъ съ поверхности ртути. Легко удается слѣдующій опытъ: сначала ртуть дѣлаютъ анодомъ (въ цѣпь включены два аккумулятора), поверхность ртути окисляется, если теперь разбить плѣнку, покрывающую ртуть, тогда куски пленки удерживаются на поверхности ртути и, при повтореніи опыта Christiansen'a, сдвигаются въ направленіи стрѣлки фиг. 54.

Эти движенія на поверхности ртути объясняются тѣмъ, что неравнобѣрная электризація ртути деформируетъ ея поверхность.

Интересно, что, при замѣнѣ желѣзнаго стержня въ опытѣ съ „электрохимическимъ сердцемъ“ платиновой проволокой,

пульсация не наблюдается. Если сделать ртутную каплю катодомъ въ гальванической цѣпи, тогда она отскакиваетъ отъ платиновой проволоки (катода) такъ же, какъ въ опытѣ съ желѣзомъ. Объясняется это, конечно, въ первомъ случаѣ поляризацией платиновой проволоки и прекращеніемъ тока; а во второмъ, присоединеніе внѣшней э. д. силы возстановляетъ токъ и снова появляется пульсация ртути.

§ 4. **Обратимость электрокапиллярныхъ явленій. Электромоторъ.** Обратимость электрокапиллярныхъ явленій имѣетъ существенное значеніе для выясненія вопроса о величинѣ паденія потенциала на границѣ электрода и электролита, т. е. для опредѣленія отдѣльныхъ потенциаловъ. Липманъ показалъ, что движеніе ртути въ капиллярѣ (достигается прилитіемъ ртути къ pq фиг. 53) вызываетъ токъ въ цѣпи $AadLbcA$. Липманъ также устроилъ приборъ—электромоторъ, схема котораго будетъ понятна изъ фиг. 53. Если прилить къ pq столько ртути, что она начнетъ вытекать изъ отверстія L , тогда въ цѣпи появляется гальваническій токъ, совпадающій по направленію съ движеніемъ ртути въ электролитѣ. Процессъ вытеканія ртути изъ капилляра нельзя разсматривать съ электрохимической точки зрѣнія, какъ это дѣлаютъ нѣкоторые авторы¹⁾, какъ процессъ обратный пониженію ртути въ капиллярѣ, ибо соотношеніе въ направленіи токовъ при этихъ явленіяхъ не слѣдуетъ правилу Le Chatelier. Если бы вытеканіе ртути было обратимая сторона процесса пониженія ртути въ капиллярѣ гальваническимъ токомъ, тогда образующійся при вытеканіи ртути гальваническій токъ долженъ былъ бы совпасть съ токомъ вызывающимъ пониженіе, т. е. идти отъ широкой поверхности ртути къ ртути въ капиллярѣ; а наблюдается токъ какъ разъ обратнаго направленія.

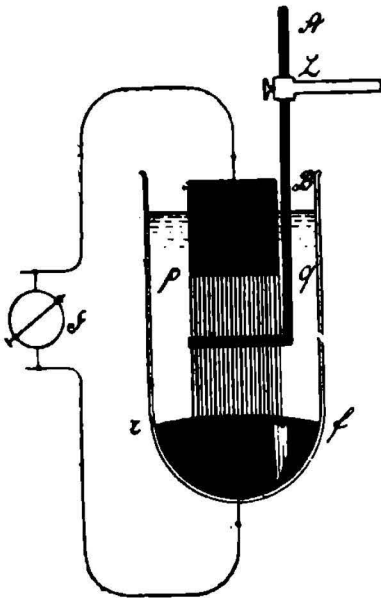
Наши опыты показали, что движеніе ртути въ самомъ капиллярѣ даетъ токи то одного, то другого направленія въ зависимости отъ поляризации ртутнаго мениска.

§ 5. **Механическая обратимость электрокапиллярныхъ явленій.** Липманъ демонстрировалъ механическую обратимость элек-

¹⁾ Разсматривая, что пониженіе ртути—соотвѣтствуетъ уменьшенію ея поверхности, а вытеканіе—увеличенію.

трокапиллярныхъ явленій. При движеніи ртути въ капиллярѣ, между ртутью и стекломъ развиваются опредѣленныя силы. Последнее доказывается простымъ опытомъ: если только разомкнуть цѣпь $AadLbcA$, тогда ртуть въ мѣстѣ d какъ бы застываетъ, настолько трудно сдвинуть ея менискъ давленіемъ на pq (фиг. 53).

Очевидно, механическая обратимость явленія требуетъ,— если движеніе ртути вызываетъ токъ, тогда и движеніе самаго капилляра должно также вызвать токъ. Демонстрировать это можно на приборѣ фиг. 55. Если пучокъ капилляровъ pq погружать или подымать изъ ртути rf , надъ которой налита, заполняющая капилляры, сѣрная кислота, тогда наблюдаются отклоненія стрѣлки гальванометра G . Однимъ изъ полюсовъ элемента въ данномъ случаѣ (фиг. 55), являются мениски ртути въ капиллярахъ, а другимъ электродомъ—кусокъ угля, играющій роль только проводника, ибо въ неподвижномъ состояніи, благодаря поляризаціи, электродные потенціалы угля и ртути выравниваются. Очевидно, если дви-



Фиг. 55.

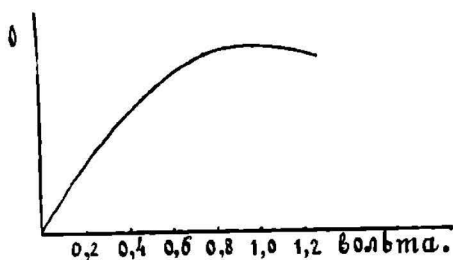
женье капилляровъ вызываетъ токъ, тогда въ свою очередь гальваническій токъ, пропущенный черезъ ту же систему, долженъ вызвать движеніе капилляровъ. Пользуясь послѣднимъ принципомъ, Липманъ построилъ остроумную машину, въ которой замыканіемъ и размыканіемъ тока, попеременно приводятся въ движеніе пучки капилляровъ, соединенные рычагомъ.

§ 6. Зависимость электрокапиллярныхъ явленій отъ химическаго состава электролита. При прохожденіи тока отъ сѣрной кислоты къ ртути въ мѣстѣ d (фиг. 53—менискъ ртути въ капиллярѣ) концентрація іоновъ ртути быстро падаетъ, при этомъ одновременно наблюдается пониженіе ртути въ капил-

ларѣ. При прохожденіи тока отъ сѣрной кислоты къ ртути въ мѣстѣ d (фиг. 53—менискъ ртути въ капиллярѣ) концентрація іоновъ ртути быстро падаетъ, при этомъ одновременно наблюдается пониженіе ртути въ капил-

лярѣ. Если признать связь между химическимъ составомъ электролита и поляризацией поверхности ртути, тогда должно прійти къ выводу, что простымъ измѣненіемъ концентрации іоновъ ртути при помощи химическихъ реагентовъ возможно измѣнять положеніе ртутнаго мениска въ капиллярѣ. Дѣйствительно, растворы ціанистаго калия и сѣроводорода понижаютъ уровень ртути; обратно, растворы азотнортутной соли повышаютъ уровень ртути въ капиллярѣ.

§ 7. **Отдѣльные потенціалы.** Количественное изученіе электрокапиллярныхъ явленій, изложенныхъ въ § 1, привело къ выводу, что между э. д. силой работающей въ цѣпи и измѣненіемъ поверхностнаго натяженія ртути γ (пропорціональнаго пониженію ртути въ капиллярѣ), существуетъ зависимость, изображенная на фиг. 56, т. е. при опредѣленной э. д. силѣ (въ случаѣ сѣрной кислоты — около 0,9 вольта), поверхностное натяженіе достигаетъ максимума. Мысль о возможности опредѣлить отдѣльные потенціалы возникла изъ предположенія, что въ моментъ максимальной величины



Фиг. 56.

энергіи поверхностнаго натяженія, т. е. въ моментъ самаго низкаго положенія ртутнаго мениска въ капиллярѣ, на поверхности ртути отсутствуетъ двойной слой, растягивающій эту поверхность и, слѣдовательно, паденіе потенціала на границѣ такого ртутнаго мениска и электролита равна нулю. Если согласиться съ этимъ заключеніемъ, тогда, примѣняя уравненіе для зависимости силы тока (которая, согласно вышесказанному, въ моментъ установки ртути въ капиллярѣ равна нулю, если не считать ничтожнаго остаточнаго тока) отъ дѣйствующей э. д. силы (0,9 въ случаѣ сѣрной кислоты), получаемъ:

$$0 = \frac{0,9 - [\epsilon_{\text{кат.}} - \epsilon_{\text{анода}}]}{W}.$$

Отсюда, такъ какъ $\epsilon_{\text{катода}}$ равно нулю, получаемъ $\epsilon_{\text{анода}}$

равно—0,9 вольта. Очевидно, разъ найдено паденіе потенціала хотя бы на одной границѣ электрода и электролита, въ данномъ случаѣ на границѣ ртути (*rf* фиг. 53) и сѣрной кислоты, комбинируя этотъ электродъ съ любыми другими, возможно опредѣлить и для послѣднихъ абсолютное значеніе отдѣльныхъ потенціаловъ. Обычно образуютъ элементъ изъ изученнаго электрода ($\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4$) и каломельнаго, измѣряютъ э. д. силу, вводятъ поправку на жидкостную цѣпь и опредѣляютъ отдѣльный потенціалъ каломельнаго электрода. Однако, при опредѣленіи положенія крайне пологого максимума на кривой (фиг. 56), встрѣчаются непреодолимые затрудненія, не позволяющія идти въ точности опредѣленія далѣе 0,1 вольта. Послѣднее не пригодно для табелированія основныхъ величинъ электрохиміи. Къ этому присоединяются сомнѣнія въ вѣрности основного предположенія объ отсутствіи паденія потенціала на границѣ ртути и электролита въ моментъ самаго низкаго положенія мениска ртути ¹⁾.

Эти обстоятельства приводятъ къ тому, что въ настоящее время методъ изученія „кривой Липмана“ для рѣшенія вопроса объ отдѣльныхъ потенціалахъ должно считатьъ еще не достаточено выясненнымъ.

§ 8. Методъ Пальмаера. Шведскій ученый Palmaer въ 1907 году опубликовалъ изслѣдованіе, въ которомъ для опредѣленія отдѣльныхъ потенціаловъ воспользовался приборомъ, построеннымъ на принципѣ Липмановскаго электромотора (см. § 4). Было извѣстно, что въ растворахъ KCN и H_2S , при вытеканіи ртути изъ капилляра электромотора, развиваются токи обратные по направленію токамъ, развивающимся въ растворахъ сѣрной кислоты. Palmaer пришелъ къ заключенію, что должны существовать растворы, въ которыхъ, при вытеканіи ртути изъ капилляра *L* (фиг. 53) и паденія ея на широкую поверхность *rf*, не будетъ наблю-

¹⁾ Послѣднее время (1913 г.) Крюгеръ утверждаетъ, что въ растворахъ KNO_3 , содержащихъ HgNO_3 , удается наблюдать рѣзко выраженный максимумъ; несмотря на это, онъ не даетъ опредѣленныхъ величинъ для отдѣльныхъ потенціаловъ.

даться гальваническаго тока. Такими растворами оказались 0,1 п. KCl+0,1 п. KCN+0,0008 п. KNO+0,00001 п. Hg(CN)₂, въ атмосферѣ водорода и другой растворъ 0,1 п. KCl+0,01 п. уксусной кислоты, насыщенный H₂S. Palmaer назвалъ эти растворы „нулевыми“, предположивъ, что на границѣ ихъ и ртути паденіе потенціала равно нулю. Построивъ гальваническій элементъ



Palmaer измѣряетъ его э. д. силу и считаетъ, что она равна—ε т. е. отдѣльному потенціалу 0,1 п. каломельнаго электрода. Прибавимъ, что „нулевые растворы“ подобраны такъ, чтобы поправка на диффузионную цѣпь элиминировалась. Такимъ образомъ былъ найденъ абсолютный отдѣльный потенціалъ для 0,1 п. каломельнаго электрода равнымъ—0,573 вольта.

Теорія нулевого электрода Palmaer'a сводится къ тому, что только въ условіи отсутствія паденія потенціала на границѣ вытекающей капли ртути и электролита сохранится постоянство концентраціи іоновъ ртути въ электролитѣ. Вновь образующаяся капля (голая поверхность ртути) въ „нулевомъ растворѣ“ не будетъ на себѣ собирать Гельмгольцевскаго двойнаго слоя и, слѣдовательно, не будетъ нарушать концентрацію іоновъ ртути; а разъ концентрація іоновъ ртути останется постоянной, какъ у верхняго (*L* фиг. 53), такъ и у нижняго электрода *rf*, тогда не будетъ развиваться токъ.

Palmaer указываетъ на возможные случаи „ложнаго“ отсутствія тока, т. е. отсутствія тока при вытекании ртути въ такомъ растворѣ, который отнюдь нельзя признать нулевымъ. Иначе получатся нулевые растворы, приводящіе къ разнымъ величинамъ для паденія потенціала на границѣ ртути въ каломельномъ электродѣ.

Очень интересное экспериментальное изслѣдованіе Palmaer'a не убѣждаетъ насъ въ томъ, что значенія отдѣльныхъ потенціаловъ наукой открыты. Главная причина, за-

ставляющая насъ быть осторожными въ рѣшеніи даннаго вопроса, это — неполная обратимость электрокапиллярныхъ явленій. Любую „нулевую точку“ равновѣсія мы можемъ отыскать только тогда, когда доказано, что мы имѣемъ дѣло съ истиннымъ равновѣсіемъ обратимаго явленія. Въ случаѣ вытеканія ртути изъ капилляра отсутствіе тока можетъ быть вызвано тѣмъ, что цѣлый рядъ факторовъ, вліяющихъ на силу тока (типа скоростей процессовъ), взаимно выравниваются.

Въ сложности электрохимическаго процесса, сопровождающаго вытеканіе ртути изъ капилляра, можно убѣдиться легко демонстрируемымъ опытомъ. Если перемѣщать въ капиллярѣ d (фиг. 53) менискъ ртути, повышая его, то обыкновенно вначалѣ наблюдается гальваническій токъ одного направленія, а затѣмъ, когда ртуть достигнетъ отверстія L и начнетъ быстро вытекать, направленіе гальваническаго тока мѣняется.

Сказанное заставило насъ придерживаться легко и строго опредѣляемыхъ величинъ относительныхъ электродныхъ потенциаловъ.

§ 9. Вѣроятное положеніе нуля на шкалѣ относительныхъ электродныхъ потенциаловъ. Если признать число, полученное Раптаег'омъ какъ истинное паденіе потенциала на границѣ ртути и насыщеннаго каломелью 0,1 нормальнаго раствора хлористаго калия, тогда легко вычислить положеніе абсолютнаго нуля при 18° на шкалѣ электродныхъ потенциаловъ по отношенію къ водородному электроду. Согласно даннымъ (страницы 250)

$$\epsilon_c - \epsilon_h = 0,335 \text{ т. е. } ^1) \quad 0,573 - \epsilon_h = 0,335$$

т. е. ϵ_h сдѣлается равнымъ 0,238; это обозначаетъ ²⁾, что

¹⁾ $\epsilon_c = +0,573$, такъ какъ представляетъ положеніе данной величины по отношенію къ каломельному электроду, слѣдовательно отсчетъ дѣлается въ обратную сторону, согласно условію знакъ минусъ измѣнится на знакъ плюсъ.

²⁾ Опять таки значеніе изучаемой величины по отношенію къ водородному электроду.

положеніе абсолютнаго нуля на 0,238 выше водороднаго нуля. Такимъ образомъ абсолютныя паденія потенціала на границѣ металловъ и норм. концентраціи ихъ іоновъ вычисляются (если округлить число 0,238 до 0,24): для цинка 0,76—0,24, т. е. 0,52 вольта и т. д. (см. табл. XXXIV стр. 254); для мѣди, на примѣръ, получается — 0,58 вольта. Вычисленные такимъ образомъ по даннымъ Palmaer'a отдѣльные потенціалы на 0,04 вольта отличаются отъ приводимыхъ въ учебникахъ электрохиміи устарѣлыхъ данныхъ Оствальда. Такимъ образомъ весьма вѣроятно, что положеніе абсолютнаго нуля на водородной шкалѣ потенціаловъ (около 0,24) лежитъ между электроднымъ потенціаломъ свинца и кадмія, т. е. свинецъ, погруженный въ нормальный растворъ своихъ іоновъ, электризуется положительно, а кадмій въ тѣхъ же условіяхъ электризуется отрицательно.

§ 10. Капиллярный электрометръ. Схема названнаго электрометра отвѣчаетъ приборамъ въ цѣпи *AadLbcA* (фиг. 53, безъ гальванометра). Если указанная цѣпь замкнута, тогда ртуть останавливается въ опредѣленномъ положеніи *d*. Включая небольшія э. д. силы порядка 0,1 вольта и меньшія, калибруютъ пониженіе ртути въ капиллярѣ (можно пользоваться только токами, понижающими менискъ); теперь возможно измѣрить неизвѣстныя малыя э. д. силы по пониженію ртути въ капиллярѣ электрометра. Среди электрохимиковъ было очень распространено примѣненіе капиллярнаго электрометра какъ нулевого инструмента при измѣреніи э. д. силъ компенсаціоннымъ методомъ (см. стр. 188). Когда гальванометры и гальваноскопы доступны, врядъ ли можно рекомендовать капиллярный электрометръ. Чувствительность его мало превышаетъ таковую обыкновеннаго стрѣлочнаго „искателя“ ¹⁾ (цѣна котораго падала до 12 рублей за штуку), а самъ по себѣ капиллярный электрометръ, благодаря частому загрязненію капилляра, не отличается постоянствомъ. Въ лабораторіи Физической Химіи Полит. Института при всѣхъ измѣреніяхъ э. д. силъ пользуются, какъ нулевыми инструментами, исключительно гальванометрами.

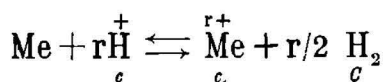
¹⁾ Небольшаго аперіодическаго гальваноскопа.

Глава XXI.

Пассивность и другія явленія, наблюдаемыя при раствореніи металловъ.

§ 1. Раствореніе металловъ. При погруженіи металла въ электролитъ всегда имѣются условія для развитія электрохимическихъ процессовъ. Какъ впервые указалъ De la Rive еще въ 1830 г., самый процессъ растворенія металловъ совершается при помощи мѣстныхъ токовъ, т. е. электрохимическимъ путемъ. Въ одномъ мѣстѣ поверхности металлъ переходитъ въ іонное состояніе, а въ другомъ мѣстѣ, загрязненномъ болѣе электроположительными веществами (другимъ металломъ, углемъ или химическими соединеніями металла съ углемъ, сѣрой, кислородомъ и т. п.), выдѣляется, въ простѣйшемъ случаѣ, водородъ.

Химическая реакція, отвѣчающая гальваническому элементу — источнику мѣстнаго тока, будетъ:



Уравненіе (№ 4 гл. XIX) дастъ для э. д. силы выраженіе:

$$E = \frac{RT}{F} \log \text{nat} \frac{Kc}{c_1^{\frac{1}{r}} C^{\frac{1}{2}}}$$

Изъ опредѣленія электроднаго потенциала для 18° получается

$$E = \epsilon_h + 0,0587 \log \frac{c}{c_1^{\frac{1}{r}} C^{\frac{1}{2}}}$$

Такъ какъ необходимымъ условіемъ для растворенія металла будетъ положительное E , притомъ большее, чѣмъ наднапряженіе нужное для выдѣленія водорода, слѣдовательно оно выразится неравенствами:

$$E > \eta$$

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

и

$$\epsilon_h + 0,0587 \log \frac{c}{c_1^r c^2} > \eta$$

Такъ какъ η , въ условиі слабыхъ токовъ (см. стр. 323) не превышаетъ 0,7 вольта, то всѣ металлы съ электроднымъ потенциаломъ выше 0,7 растворяются въ кислотахъ съ выдѣленіемъ водорода. На границѣ стоитъ цинкъ ($\epsilon_h = 0,76$), при погруженіи въ кислоты даже химически чистаго цинка наблюдается медленное образование пузырьковъ водорода на его поверхности, но достаточно элиминировать наднапряженіе, т. е. прикоснуться къ цинку платинированной платиновой пластинкой или прибавить къ раствору немного хлорной платины, даже хлорной мѣди, чтобы въ первомъ случаѣ на поверхности платины, а во второмъ и третьемъ на поверхности цинка (въ мѣстахъ, покрывшихся Pt и Cu) началось энергичное выдѣленіе водорода.

Въ щелочахъ и нейтральныхъ растворахъ для растворенія металла необходимъ большій ϵ_h , ибо величина c (концентрація іоновъ водорода) становится малымъ дробнымъ числомъ, благодаря чему E уменьшается; это уменьшеніе должно быть компенсировано возростаніемъ ϵ_h , вотъ почему въ щелочахъ и нейтральныхъ жидкостяхъ обычно растворяются только щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминій и магній (въ активномъ состояніи) ¹⁾. Раствореніе цинка въ щелочахъ объясняется тѣмъ, что, благодаря рѣзкому уменьшенію величины c_1 (концентрація іоновъ цинка) не только компенсируется уменьшеніе величины E , зависящее отъ уменьшенія c , но и получается значительное возростаніе величины E . Тѣмъ же уменьшеніемъ концентраціи іоновъ металла объясняется раствореніе мѣди съ выдѣленіемъ водорода въ теплыхъ растворахъ KCN, несмотря на то, что ϵ_h для мѣди представляетъ отрицательную величину.

¹⁾ Магній должно предварительно очистить и обработать слабой соляной кислотой.

Окислители, какъ деполяризаторы, должны способствовать растворенію металловъ, однако, въ этомъ случаѣ къ процессу выдѣленія водорода присоединится процессъ раскисленія окислителя. Классическими примѣрами такихъ реакцій будутъ раствореніе мѣди и серебра въ азотной кислотѣ. Въ процессѣ растворенія золота въ ціанистомъ калиѣ деполяризаторомъ является кислородъ воздуха.

Возстановители, какъ поляризаторы (см. стр. 320), должны неблагоприятно вліять на процессы растворенія металловъ. Весьма вѣроятно, что плохая растворимость нѣкоторыхъ металловъ (Fe и Sn), при низкихъ температурахъ, находится въ связи съ образованіемъ на ихъ поверхности низшихъ степеней окисленія, являющихся энергичными возстановителями.

§ 2. Пассивное состояніе металловъ. Изложенная выше простая теорія растворенія металловъ недостаточна для объясненія иногда наблюдаемыхъ своеобразныхъ явленій. Въ извѣстныхъ условіяхъ наблюдается особая инертность металла къ растворенію, получившая названіе пассивнаго состоянія. Это состояніе было характеризовано Шёнбейномъ въ 1833 г. Шёнбейнъ подмѣтилъ, что желѣзо, растворявшееся въ разбавленной азотной кислотѣ, перестало растворяться въ концентрированной уд. вѣса 1,4. Впослѣдствіи было найдено, что не только азотная кислота, но и вообще окислители, а также анодная поляризація, способствуютъ пассивному состоянію желѣза. Желѣзный анодъ при токахъ небольшой плотности растворяется подобно цинку, но достаточно увеличить дѣйствующую въ цѣпи э. д. силу, чтобы раствореніе желѣза прекратилось и на его поверхности, какъ будто на платинѣ, начинаетъ выдѣляться кислородъ. Аналогичныя состоянія поверхности наблюдались для Ni, Co, Cr, W, Al, Mg и др. Въ особенности склонность къ пассивному состоянію обнаруживаетъ хромъ, кусокъ этого металла даже при погруженіи въ сѣрную кислоту обыкновенно оказывается пассивнымъ, т. е. не растворяется въ ней.

Существеннымъ признакомъ „пассивнаго состоянія“ должно считать возможность уничтожить его иногда простой

механической обработкой поверхности (Al, Mg), или, въ большинствѣ случаевъ (Fe, Cr, Ni и т. п.), катодной поляризацией, а также, что по существу то же самое, прикосновеніемъ въ электролитѣ къ пассивной поверхности электроотрицательными металлами (Zn, Mg—съ хорошо очищенной поверхностью).

Кусокъ хрома, погруженный въ сѣрную кислоту, въ ней обыкновенно не растворяется; но достаточно къ нему прикоснуться активнымъ магніемъ, чтобы и послѣ удаленія магнія наблюдать выдѣленіе пузырьковъ водорода въ отдѣльныхъ пунктахъ хромовой поверхности; а черезъ нѣкоторое время можно замѣтить появленіе зеленой окраски раствора, благодаря образованію соли окиси хрома.

Нагрѣваніе (выше 70° для Fe) уничтожаетъ пассивное состояніе металловъ. Въ расплавленныхъ щелочахъ, при дальнѣйшемъ повышеніи температуры, около 600° желѣзо снова становится пассивнымъ (см. стр. 351).

Демонстрировать пассивное состояніе проще всего на желѣзной пластинкѣ (не покрытой окалиной) и очищенной отъ ржавчины. Погруженная въ азотную кислоту уд. вѣса 1,4, такая желѣзная пластинка оказывается обыкновенно пассивной. Если ее вынуть изъ азотной кислоты и оставить на воздухѣ, тогда, смачивающая ее, азотная кислота испаряется съ разложеніемъ, концентрація кислоты мѣняется и наконецъ получается растворъ, вступающій во взаимодействіе съ желѣзомъ, что становится замѣтнымъ по вскипанію смачивающаго слоя съ выдѣленіемъ бурыхъ паровъ. Этимъ свойствомъ поверхностнаго слоя азотной кислоты объясняется и тотъ фактъ, что иногда наблюдается самопроизвольный переходъ желѣза изъ пассивнаго въ активное состояніе, который всегда начинается отъ мѣста соприкосновенія воздуха съ желѣзомъ и азотной кислотой.

Теорій для объясненія пассивнаго состоянія предложено много: теорія плѣнки окисловъ (Фарадей), теорія плѣнки газовъ (Фреденгагена), теорія скоростей іонныхъ реакцій (Ле Блана), теорія различныхъ модификацій металла (Гитторфъ), теорія различной валентности активнаго и пассив-

наго металла (Крюгера) и др. болѣе замысловатыя теоріи, напримѣръ В. Мюллера, прибѣгающаго къ диссоціаціи іона желѣза на металлъ и электронъ. Мы остановимся здѣсь только на теоріи плѣнки въ ея новѣйшей разработкѣ (Кистяковскій). Новѣйшая теорія не вступаетъ въ непосредственный конфликтъ съ теоріей скоростей іонныхъ процессовъ, а также со взглядами Фреденгагена, такъ какъ не отрицаетъ, что первоначальной причиной прекращенія непосредственной іонизаціи желѣза и появленія окисловъ можетъ быть недостаточная скорость іонизаціи Fe; а также считаетъ желѣзный электродъ, покрытый плѣнкой, за кислородный электродъ, что согласуется съ взглядами Фреденгагена. Согласно новой теоріи желѣзо покрыто въ пассивномъ состояніи плѣнкой окисловъ въ аморфномъ—стеклоподобномъ состояніи, проводящей токъ подобно (PbO_2 , MnO_2 и др.). Механическое разрушеніе этой плѣнки—кристаллизацией ея въ отдѣльныхъ точкахъ, а также химическое ея возстановленіе (при катодной поляризаціи—водородомъ) приводитъ къ активному состоянію желѣза. Активированіе желѣза сводится—не къ уничтоженію плѣнки, а къ увеличенію ея поръ до извѣстнаго размѣра, поэтому оно носитъ своеобразный оттѣнокъ постепенности: различные образцы желѣза и стали показываютъ какъ бы различную степень перехода отъ активнаго къ пассивному состоянію.

Съ новѣйшей теоріей плѣнки согласуются слѣдующіе факты:

а) полированное желѣзо легче пассивируется, чѣмъ покрытое слоемъ ржавчины (но только не окалины, которая, конечно, пассивируетъ желѣзо);

б) ржавое желѣзо обычно оказывается активнымъ;

в) раствореніе металловъ происходитъ не по всей поверхности, а въ отдѣльныхъ ея точкахъ, оголенныхъ отъ плѣнки. Эти точки, въ которыхъ выдѣляется водородъ, легко замѣтить даже при слабомъ увеличеніи, если разсматривать въ отраженномъ свѣтѣ подъ микроскопомъ, смоченныя кислотой, активныя поверхности Cr, Fe, Mg и др.

§ 3. Мотохимическія явленія. Въ концентраціяхъ электроли-

товъ, близкихъ къ тѣмъ, которыя вызываютъ пассивное состояніе, наблюдаются своеобразныя явленія: періодическія (открылъ Шёнбейнъ, см. слѣдующій §) и мотохимическія (наблюдалъ Кистяковскій). Было извѣстно, что въ жидкостяхъ, вызывающихъ пассивное состояніе, движеніе способствуетъ его появленію; а въ растворахъ активирующихъ, движеніе, наоборотъ, вызываетъ активное состояніе.

Найдены очень рѣзко выраженные случаи вліянія движенія на состояніе поверхности металла. Приведемъ тому примѣры.

Кусокъ хрома (обвязанный ниткой), погруженный въ нормальный растворъ сѣрной кислоты, содержащей около 1% CrO_3 ¹⁾, послѣ прикосновенія къ нему активнымъ магниемъ, какъ было упомянуто выше, растворяется съ замѣтнымъ выдѣленіемъ водорода. Если теперь привести хромъ въ энергичное движеніе (подергиваніемъ нити), тогда онъ становится пассивнымъ и выдѣленіе водорода прекращается.

Въ растворѣ 1 п. H_2SO_4 и 4%—5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, очищенные чугунные электроды отъ прикосновенія съ магниемъ могутъ стать активными; если встряхнуть въ растворѣ одинъ изъ электродовъ (оставляя въ покоѣ второй), тогда первый становится пассивнымъ, а э. д. сила, дѣйствующая между активнымъ и пассивнымъ электродомъ, достигаетъ 1,1 вольта. Какъ предшествовавшей, такъ и этотъ опытъ повторнымъ активированіемъ можно демонстрировать любое число разъ.

§ 4. Вліяніе движенія на э. д. силу. На стр. 252 упоминалось о томъ значеніи, которое имѣетъ изученіе вліянія движенія при измѣреніи электродныхъ потенциаловъ металла. Отсутствие вліянія движенія характеризуетъ нѣкоторое равновѣсное состояніе для химическихъ реакціи на границѣ электрода. Разъ только такія реакціи совершаются энергично, всегда наблюдается рѣзкое вліяніе движенія на электродный потенциалъ. Эти случаи изучены (Кистяковскимъ) для Mg, Fe. и др. Къ этимъ же случаямъ должно отнести рѣзкія измѣненія э. д. силъ

¹⁾ Можно замѣнить и др. окислителями, на примѣръ, растворомъ надсѣрноокислаго калия въ сѣрной кислотѣ.

цинка, погруженнаго въ растворъ хлорнаго желѣза ¹⁾). При изученіи мотохимическихъ явленій должно помнить, что первые толчки имѣютъ наибольшее значеніе для ихъ обнаруживанія, ибо эти толчки смѣщаютъ слой измѣнившагося электролита съ поверхности электрода. Смѣщеніемъ слоя измѣнившагося электролита съ замѣной его новымъ пассивирующимъ растворомъ объясняются мотохимическія явленія.

§ 5. Периодическія явленія. Открытыя Шёнбейномъ въ 1833 г. периодическія явленія (при раствореніи желѣза въ азотной кислотѣ) легко демонстрировать съ хромовой смѣсью (50 куб. H_2SO_4 въ литрѣ воды смѣшиваются съ равными объемами 10% раствора $K_2Cr_2O_7$). Если погрузить отвѣсно въ этотъ растворъ два электрода, приготовленные изъ кусковъ мягкаго желѣза отъ одного и того же желѣзнаго листа, при чемъ одинъ изъ нихъ очистить отъ ржавчины, тогда наблюдаются периодическія явленія, т. е. очищенный кусокъ становится попеременно то активнымъ, то пассивнымъ, какъ это видно изъ табл. XLVIII (Измѣр. Кистяковскимъ и Тихомировымъ). Заржавленный кусокъ желѣза обыкновенно остается все время въ активномъ состояніи, но иногда, подъ вліяніемъ пассивирующаго электролита, начинаетъ тоже проявлять периодичность, тогда наблюдается интерференція колебаній э. д. силы обоихъ электродовъ. Интересно отмѣтить, что пассивированіе происходитъ почти мгновенно, а активированіе постепенно. Объясняется это тѣмъ, что активированіе, согласно нашимъ воззрѣніямъ, состоитъ въ постепенномъ разѣданіи пленки окисловъ на поверхности металла, а мгновенное пассивированіе сводится къ автоматически совершающемуся мотохимическому явленію, благодаря стеканію съ поверхности электрода измѣнившагося электролита и замѣнѣ его свѣжимъ.

¹⁾ Щукаревъ даетъ этимъ явленіямъ другое объясненіе, однако нами провѣрено, что здѣсь имѣется типичный случай мотохимизма.

Т а б л и ц а XLVIII.

Fe (зарж.) | 5% хром. смѣсь | Fe (очищ.).

I-ая серия.		II-ая серия.	
Время—секунды.	Сила тока—амперы.	Время—секунды.	Черезъ 15 минутъ. Сила тока—амперы.
—	0,62 ¹⁾	—	—
—	0,09	—	0,64
10	0,62	—	0,18
—	0,09	10	0,56
18	0,63	—	0,14
—	0,10	19	0,63
27	0,64	—	0,13
—	0,12	28	0,56
35	0,62	—	0,12
—	0,12	37	0,62
46	0,60	—	0,20
—	0,19	48	0,54
57	0,58	—	0,14
—	0,07	56	0,62
66	0,62	—	0,18
—	0,14	65	0,60
74	0,64	—	0,19
—	0,11	74	0,63
84	0,64	—	0,14
—	0,17	84	0,62
93	0,64	—	0,19

§ 6. Ржавленіе желѣза. Для желѣза, какъ и для другихъ легко окисляющихся металловъ, кислородъ, растворенный въ электролитѣ, можетъ играть роль деполяризатора въ

¹⁾ Измѣненіе силы тока можно демонстрировать не только съ помощью обыкновеннаго технического амперметра, но даже небольшой электрической звонокъ періодически звонитъ во время максимума э. д. силы и затихаетъ при минимумѣ.

мѣстныхъ гальваническихъ элементахъ, образующихся на поверхности металла. Написавъ соотвѣтствующія электрохимическія реакціи и суммируя ихъ, мы получимъ, какъ результатъ, химическую реакцію съ образованіемъ окисловъ желѣза. Этой реакціей и соотвѣтствующими электрохимическими реакціями (перехода желѣза въ іонное состояніе и образованіе гидроксила изъ кислорода и воды) можно формально объяснить образованіе ржавчины на желѣзѣ, погруженномъ въ электролитъ. Последнее объясненіе получило названіе электрохимической теоріи ржавленія желѣза. Однако одной этой теоріей, непосредственно вытекающей изъ современной электрохиміи, не удастся объяснить процесса ржавленія желѣза во всей его совокупности.

Предварительной стадіей процесса ржавленія должно признать образованіе на поверхности желѣза аморфной плѣнки. Затѣмъ только начинается собственно ржавленіе съ разрушеніемъ этой плѣнки кристаллизаціей (Кистяковскій) съ дальнѣйшимъ оголеніемъ металлическаго желѣза. Въ сухомъ воздухѣ процессъ ржавленія совершается крайне медленно, ибо онъ сводится къ кристаллизаціи плѣнки, т. е. къ распространенію кристаллическаго состоянія отъ центровъ кристаллизаціи и къ появленію новыхъ центровъ кристаллизаціи. Во влажномъ воздухѣ поверхность желѣза, покрываясь слоемъ электролита, находится качественно въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и при погруженіи металла въ электролитъ. Въ последнемъ случаѣ къ механическому разрушенію плѣнки (за счетъ процесса ея кристаллизаціи) присоединяется работа мѣстныхъ токовъ, отчасти разрушающая плѣнку и создающая благоприятныя условія для образованія большого числа новыхъ кристаллизаціонныхъ центровъ, изъ которыхъ опять-таки распространяется ржавленіе. Такъ какъ процессъ образованія плѣнки можетъ быть и химическимъ (желѣзо, полированное въ атмосферѣ сухого воздуха) и электрохимическимъ (желѣзо во влажной атмосферѣ), то понятно, что распространеніе ржавленія въ толщу желѣза, въ зависимости отъ условій, можетъ быть и простымъ окисленіемъ (при высокихъ температурахъ), а также можетъ быть и характернымъ элек-

трохимическимъ. Очистка желѣза и стали т. е. уничтоженіе кристаллизаціонныхъ центровъ, способствуетъ хорошему состоянію поверхности металла, т. е. сохраненію неизмѣнной стекловидной плѣнки окисловъ.

§ 7. **Заключеніе.** Въ послѣдней главѣ приведены примѣры, когда проблемы, съ перваго взгляда независимыя отъ электрохимическихъ процессовъ, какъ напримѣръ, раствореніе и ржавленіе металловъ, рѣшаются электрохимическимъ путемъ. При этомъ обнаруживается преимущество электрохимическихъ методовъ, они даютъ въ распоряженіе химика новую величину—свободную энергію (вольтъ-кулоны нашихъ гальваническихъ элементовъ). При рѣшеніи новыхъ проблемъ электрохимикъ строитъ новый гальванической элементъ (иногда только въ воображеніи, какъ для мѣстныхъ токовъ, при раствореніи металловъ) и этимъ путемъ опредѣляетъ свободную энергію процесса.

Изученіе „Электрохиміи“ вмѣстѣ съ тѣмъ подготавливаетъ къ рѣшенію техническихъ проблемъ—къ „Технической Электрохиміи“; тамъ интересуются или наибольшимъ полученіемъ свободной энергіи за счетъ опредѣленной химической реакціи, или полученіемъ цѣннаго вещества при помощи цѣлесообразной траты свободной энергіи.

К о н е ц ъ .

Петроградъ. 5 мая 1916 г.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Сканувала Радул М.А.

НБ
УДУНТ
(ІПБТ)