Записки Ленинградского горного института, т. VIII, 1934
Annales de l'Institut des Mines à Leningrade, vol. VIII, 1934

Роль переходного сопротивления в явлении водородного перенапряжения

Доц. П. П. Порфиров

Die Bedeutung des Uebergangswiderstandes bei der Wasserstoffüberspannung

P. Porphyroff

Явление катодного перенапряжения послужило темой чрезвычайно большого количества работ.

Среди многочисленных объяснений этого явления можно отметить два противоположных направления. Первое направление поддерживается рядом ученых, во главе с Ньюбери, [1]) которые считают несомненным существование на поверхности катода пленки водорода. Эта пленка создает так называемое переходное сопротивление, требующее для своего преодоления дополнительной электродвижущей силы.

Одним из сторонников противоположного направления является Фергюсон [2]). По его мнению переходного сопротивления не существует, и заключение об его образовании основано на ряде экспериментальных ошибок.

Нам кажется, что основная причина этих разногласий лежит в самом методе изучения перенапряжения.

Все работы как сторонников, так и противников существующей теории производились с помощью коммутаторного метода в различных его вариантах, и величина переходного сопротивления определена косвенным путем: расчетом из разности величин перенапряжения, полученных прямым и коммутаторным методом. Несомненно, что коммутаторный метод обладает рядом весьма существенных недостатков, которые были уже неоднократно показаны Гласстоном, Фергюсоном и др.

Второй причиной, сыгравшей значительную роль в вышеуказанных разногласиях, часто является неудачный выбор материала катода. Очевидно, что переходное сопротивление должно уменьшаться пропорционально увеличению поверхности катода и в случае применения платинированной платины (величина поверхности весьма велика) должно быть очень мало, что и делает его измерение особенно затруднительным.

Дальнейшее изучение этого вопроса с помощью коммутаторного метода вряд ли может привести к устранению разногласий, так как полученные при такой постановке эксперимента результаты оказываются недостаточно убедительными. Для внесения ясности необходимо применение какого-либо нового метода, позволяющего наглядно показать существование переходного сопротивления.

В настоящей работе использован метод прямого измерения величины переходного сопротивления, а также толщины создающей его газовой пленки, с помощью переменного тока, наложенного на поляризующий постоянный ток. Такой метод иссле-

[1]) E. Newbery. Proc. Roy Soc., vol. 119, № 783 и другие более ранние работы.
[2]) A. Ferguson. Journ. Phys. Chem., vol. 36, № 4.

дования применялся ранее Холлером [1]) при изучении перенапряжения, а также и мною при исследовании анодной пассивности меди [2]) и свинца. [3])

В качестве катода при изучении переходного сопротивления выбрана ртуть, позволяющая иметь наиболее совершенную поверхность. Большинство произведенных до настоящего времени работ посвящено изучению переходного сопротивления при больших плотностях поляризующего тока. Излагаемая работа рассматривает изменение величины этого сопротивления, начиная с самой незначительной катодной поляризации и до катодной плотности тока 0,01 *амп/см*^{2}.

Принцип измерения переходного сопротивления

Металлический электрод, погруженный в раствор электролита, может рассматриваться как несовершенный (имеющий значительную утечку) конденсатор, одной из

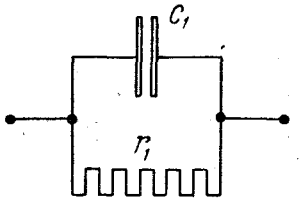


Рис. 1.

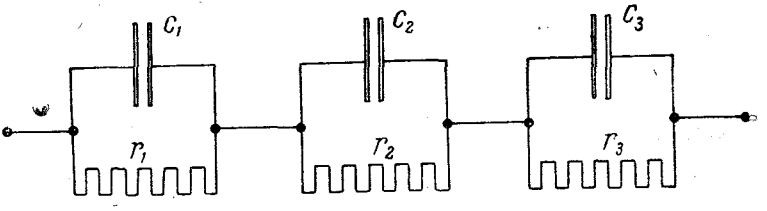


Рис. 2.

обкладок которого является электрод, диэлектриком — пленка газа на его поверхности, а другой обкладкой — раствор электролита. Электрическая схема такого (обладающего утечкой) конденсатора, приведена на рис. 1.

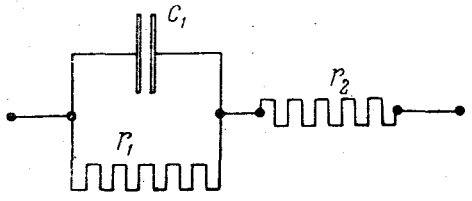


Рис. 3.

Совершенно ясно, что весь сосуд для изучения перенапряжения с двумя металлическими электродами и пространством между ними, заполненный электролитом, может быть представлен схемой (рис. 2).

На этой схеме C_1 и C_3 — емкости, образующиеся на электродах (электрод — газ — электролит), r_1 и r_3 — сопротивление пленки газа, C_2 — весьма небольшая емкость конденсатора, обкладками которого являются электроды, а электролит — весьма несовершенным диэлектриком, r_2 — сопротивление слоя электролита между электродами.

Задачей измерения является определение толщины (емкости C_1) пленки водорода на одном из электродов и создаваемого ею переходного сопротивления r_1. Приведенная на рис. 2 схема включает слишком много неизвестных величин и для возможности определения C_1 и r_1 должна быть возможно более упрощена. Это упрощение не представляет особых затруднений. Сопротивление конденсатора C_2 настолько велико, по сравнению с включенным параллельно омическим сопротивлением r_2 (электролита), что может не приниматься во внимание. Для устранения нежелательного сопротивления r_3 на другом электроде достаточно сделать C_3 настолько большим (т. е. сопротивление настолько малым), чтобы можно было пренебречь включенным параллельно сопротивлением утечки r_3. Увеличение емкости C_3 может быть легко достигнуто увеличением поверхности электрода и изготовлением его из платинированной платины. Упрощенная схема для прибора с небольшим ртутным катодом (поверхность 0,63 *см*^{2}) и значительно бо́льшим анодом из платинированной платины (~8 *см*^{2}) дана на рис. 3.

---

[1]) Holler. Bureau of Stand. Scientific Paper № 504. Washington D. C. 1924.

[2]) П. Порфиров. Материалы по обогащению полезных ископаемых. — Работы отдела научных изысканий. Стр. 195. 1931 г. Механобр.

[3]) П. Порфиров. Журнал общ. химии, III, 591, 1933 г.

При производстве измерений было найдено, что величина переходного сопротивления в десятки и даже сотни раз превосходит сопротивление электролита r_2, благодаря чему оказалось возможным исходить при расчетах из наиболее простой схемы (рис. 1).

Экспериментальное определение величин C_1 и r_2 может быть проведено рядом способов, например измерением полного сопротивления ванны (а не C_1 и r_1 в отдельности) с помощью так называемого метода замещения, состоящего в следующем.

При неизменной силе переменного тока с помощью лампового вольтметра измеряется падение напряжения на ванне; затем ванна заменяется магазином сопротивления и путем изменения сопротивления этого магазина достигается такое же отклонение лампового вольтметра. В этом случае введенное сопротивление точно равно полному сопротивлению пленки. Измеренная таким образом величина представляет собой общее или кажущееся сопротивление пленки и равняется, как известно, для случая параллельно включенных омического сопротивления и емкости,

где
$$\frac{1}{Z^2} = \frac{1}{r^2} + (2\pi f \cdot C)^2, \qquad (1)$$

Z — общее сопротивление пленки,
r — омическое сопротивление,
C — емкость в фарадах,
f — частота измерительного тока.

Так как уравнение (1) содержит два неизвестных C и r, то для определения последних требуется еще одно уравнение, которое может быть легко получено вторым измерением с помощью переменного тока другого числа периодов.

Измерение общего переходного сопротивления производилось с помощью переменного тока частотой 25,0 периодов (сопротивление Z_1) и 1 000 пер. (сопротивление Z_2). Сопротивление r и емкость C могли быть легко найдены из уравнений:

$$\frac{1}{Z_1^2} = \frac{1}{r^2} + (2\pi f_1 \cdot C)^2, \qquad (2)$$

где
$$\frac{1}{Z_2^2} = \frac{1}{r^2} + (2\pi f_2 \cdot C)^2 \qquad (3)$$

$f_1 = 25{,}0$ пер.,
$f_2 = 1000$ пер.,
$Z_1 =$ сопротивление при 25,0 пер.
$Z_2 =$ сопротивление при 1 000 пер., откуда:

$$C = \frac{1}{6{,}28 \cdot 1\,000} \sqrt{\frac{1}{Z_2^2} - \frac{1}{Z_1^2}} F = 159 \sqrt{\frac{1}{Z_2^2} - \frac{1}{Z_1^2}}\ \mu\text{F} \qquad (4)$$

$$r = \frac{40}{\sqrt{\frac{1600}{Z_1^2} - \frac{1}{Z_2^2}}}\ \text{ом} \qquad (5)$$

Измерительная установка

Измерительная установка, применявшаяся в настоящей работе, была собрана по схеме, приведенной на рис. 4

I. Цепь переменного тока состояла из трансформатора T (коэфициент трансформации $1 : 1^1/_2$), первичная обмотка которого питалась попеременно током в 1 000 и 25 периодов. Вторичная обмотка трансформатора через постоянные сопротивления r_5 и r_6, конденсаторы C_1 и C_2 и миллиамперметр $m\,A$ давала ток в сосуд для изучения перенапряжения. Сопротивления (r_5, r_6) $2 \times 100\,000$ ом обеспечивали постоянство силы переменного тока независимо от изменения величины переходного сопротивления. Конденсаторы (C_1, C_2) $2 \times 2\ \mu F$ преграждали путь постоянному току.

Переключатель S_1 служил для быстрого переключения цепи переменного тока, а также лампового вольтметра с ванны на известное сопротивление. Ламповый вольтметр (RP) был применен с предварительным усилением переменного тока (2 каскада), что обеспечивало достаточную чувствительность (милливольты).

Ввиду того что отсчет величины сопротивления производился не по ламповому вольтметру, а непосредственно по магазину сопротивлений, ламповый вольтметр не градуировался, и небольшие изменения его чувствительности не оказывали заметного влияния на результаты измерения.

Источниками переменного тока служили: мотор-генератор для тока 25 периодов и осциллятор Вриллянда для 1 000 периодов.

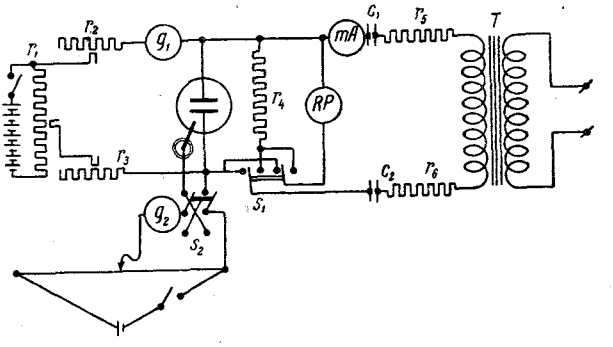


Рис. 4.

II. Цепь постоянного тока. Питание ванны постоянным током производилось от аккумуляторной батареи в 80 вольт, (замкнутой на потенциометр r_1 2 500 + 300 ом), через высокоомные сопротивления r_2 и r_3 и микроамперметр g_1. Сопротивления r_2 и r_3 ($2 \times 25\,000$ ом) препятствовали ответвлению переменного тока и позволяли пренебречь сопротивлением цепи постоянного тока при измерении шунтирующей ванну. Микроамперметр служил для изменения силы постоянного тока.

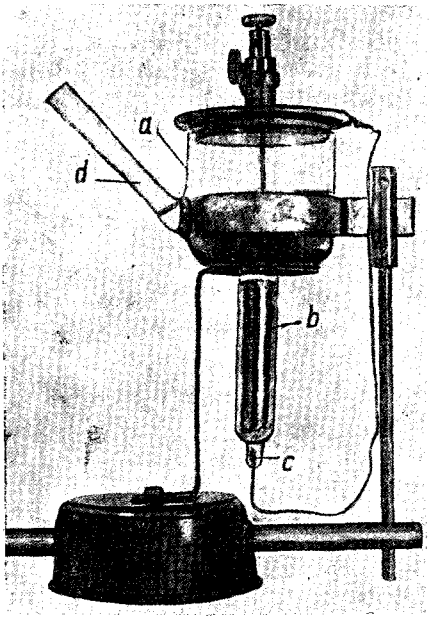


Рис. 5.

III. Цепь для измерений катодного потенциала. Для измерения катодного потенциала применялась обычная компенсационная установка с двойным рычажным магазином сопротивлений фирмы Гартман-Браун в качестве компенсатора, с стрелочным гальванометром.

Измерение производилось с помощью полуэлемента $Hg/Hg_2SO_4 \cdot nH_2SO_4$.

Во время измерения сопротивления компенсационная цепь была разомкнута, а потому какая-либо защита этой цепи от переменного тока была излишней.

IV. Ванна. Как видно из приводимого рисунка (рис. 5), сосуд для изучения водородного перенапряжения состоял из верхней широкой части *a*, в которой помещался анод (диаметром 4 *см*), из платинированной платины, и нижней, более узкой *b* (диаметром 0,83 *см*), в которую наливалась ртуть, служившая катодом. В дно сосуда была впаяна платиновая проволока *c*, подводящая ток к катоду. Отросток (*a*) в широкой части сосуда служил для введения трубки полуэлемента.

Для устранения смачиваемости стекла электролитом стенки сосуда были покрыты тонким слоем парафина.

Величина поверхности ртутного катода равнялась 0,63 $см^2$.

В качестве катода применялась ртуть, предварительно очищавшаяся продолжительным взбалтыванием с $HgNO_3$. Для каждого опыта применялась новая порция ртути. Электролитом служила химически чистая кислота соответствующей концентрации (2N; N; 0,1N). Предварительного насыщения электролита водородом не производилось.

Опыт проводился в следующем порядке. Задавшись определенным катодным потенциалом, устанавливали компенсатор в необходимое положение и, изменяя силу протекающего через ванну постоянного тока, добивались установки гальванометра компенсатора на нуль. Через 10 минут (в течение которых потенциал поддерживается

постоянным, с помощью потенциометра r_1) производились все необходимые измерения, после чего потенциал снова повышался до вновь заданной величины.

Измерение переходного сопротивления состояло в подборе такого известного сопротивления (магазина сопротивлений), которое давало то же отклонение лампового вольтметра, как и сопротивление ванны. В этом случае общее сопротивление ванны (омическое и емкостное) точно равнялось введенному известному сопротивлению. Включение ванны в цепь переменного тока только на момент измерения (доли минуты) и применение измерительного тока весьма малой силы ($1 \cdot 10^{-4}$ А) гарантировало от значительного влияния переменного тока.

Результаты измерения

Из проведенных опытов по изучению перенапряжения водорода на ртути в растворе серной кислоты разной концентрации (2N; N; 0,1N) ниже на табл. 1, 2 и 3 и диаграммах даны результаты трех характерных опытов.

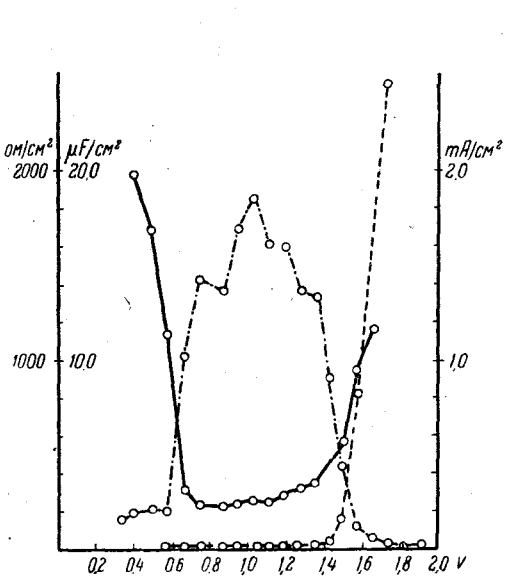


Рис. 6. Кривые плотности тока (— — —), переходного сопротивления (—·—·—) и емкости (——) для ртути в $2N \cdot H_2SO_4$ (на горизонтальной оси отложен потенциал катода).

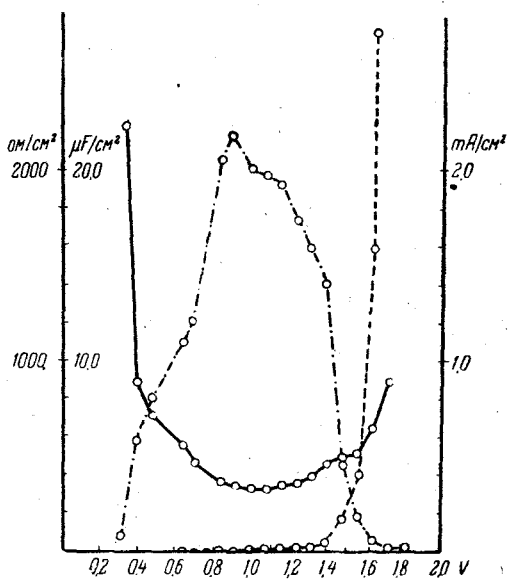


Рис. 7. Кривые плотности тока (- - - -) переходного сопротивления (—·—·—) и емкости (——) для ртути в $N \cdot H_2SO_4$ (на горизонтальной оси отложен потенциал катода).

В табл. 1, 2 и 3 в графе 1, 2, 3 и 4 даны величины потенциала, плотности тока и сопротивления. Все величины даны в пересчете на 1 *кв. см* поверхности катода. В графах 5 и 6 приводятся величины омического сопротивления и емкости, рассчитанные из экспериментальных данных.

Зависимость между катодным потенциалом и омическим сопротивлением и катодным потенциалом и емкостью дана на рис. 6, 7, 8 одновременно с кривыми плотность тока — потенциал.

Как видно из приводимых кривых, величина переходного сопротивления, по мере увеличения потенциала катода, быстро увеличивается, достигая максимума при потенциале катода около одного вольта, затем так же быстро уменьшается до весьма малой величины.

Емкость сначала быстро уменьшается до 3 — 4 $\mu F/см^2$, остается некоторое время почти постоянной и затем начинает несколько увеличиваться. Кривая ток — потенциал имеет свой обычный характер.

Электрическая емкость находится в простой зависимости от толщины слоя диэлектрика. Последняя может быть легко вычислена, если известна диэлектрическая

постоянная вещества, образующего пленку. Принимая величину диэлектрической постоянной равной единице (предполагается, что диэлектриком является водород), подсчитываем толщину пленки газа (слоя диэлектрика):

$$\delta = \frac{\varepsilon F}{4\pi C}$$

где

δ — толщина пленки в *см*,

ε — диэлектрическая постоянная,

C — емкость в фарадах,

F — поверхность электрода.

Результаты этих подсчетов приведены в графе 7.

Обращают на себя внимание большие значения величин емкости, полученные при малой катодной поляризации. Толщина пленки слоя диэлектрика), рассчитанная) из этих величин, значительно меньше мономолекулярной. Повидимому в этом случае молекулы водорода покрывают только часть поверхности ртути и вычисленная толщина является средней между толщиной слоя молекул водорода и толщиной электрического двойного слоя. Эта кажущаяся толщина приближается к действительной только при малых значениях емкости.

Величины переходного сопротивления, отвечающие началу и концу опыта, определены с недостаточной точностью и не используются мною при дальнейших пересчетах.[1])

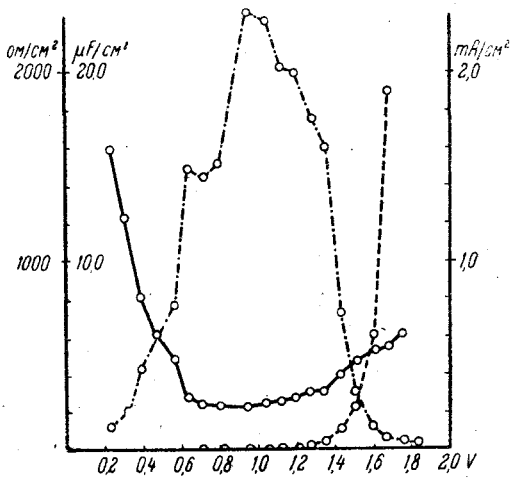


Рис. 8. Кривые плотности тока (- - - -), переходного сопротивления (—·—·—) и емкости (——) для ртути в 0,1N·H_2SO_4 (на горизонтальной оси отложен потенциал катода).

Анализ результатов

Резкое изменение переходного сопротивления в начале опыта может быть отнесено за счет образования газовой пленки и последующего увеличения ее толщины.

Если это заключение является справедливым, то сопротивление газа, образующего пленку, в этом случае должно оставаться постоянным.

В графе 8 приведены величины для удельного сопротивления пленки газа (диэлектрика). Очевидно, что удельное сопротивление водорода в начале опыта меняется незначительно. Иную картину мы наблюдаем в падающей ветви кривой переходного сопротивления. В этом случае мы имеем уменьшение толщины пленки, но не настолько значительное, чтобы за счет него можно было отнести все изменения переходного сопротивления. Подсчитанные для этой части кривой величины удельного сопротивления указывают на несомненное увеличение проводимости пленки. Таким образом мы имеем в этой части кривой одновременное уменьшение толщины пленки и увеличение ее проводимости. Увеличение проводимости пленки обязано повидимому большому градиенту потенциала на пленке, достигающему в конце опыта десяти миллионов вольт на *см* (графа 10).

Величина перенапряжения водорода, обязанная падению напряжения постоянного тока на сопротивлении газовой пленки (переходном сопротивлении), может быть легко найдена простым перемножением значений силы постоянного тока и величин переходного сопротивления. В графе 9 приводимых таблиц даны величины водородного перенапряжения, вычисленные этим путем. Очевидно, что переходное сопротив-

[1] Изучению малых величин переходного сопротивления при больших плотностях тока будет посвящена отдельная работа.

Таблица 1

Катод — ртуть **Электролит $2N \cdot H_2SO_4$**

Потенциал катода V	Плотность, mA/см²	Переходное сопротивление, ом/см², измеренное током		Данные, рассчитанные из измеренных величин		Кажущаяся толщина слоя диэлектрика 10^{-8} см	Удельное сопротивление диэлектрика 10^8 ом/см²	Падение напряжения на переходном сопротивлении, V	Градиент потенциала 10^6 V/см
		25 периодов	1 000 периодов	Сопротивление ом/см²	Емкость $\mu F/см^2$				
0,099	0,0015	66,3	2,3	—	—	—	—	—	—
0,179	0,0015	87,0	2,5	—	—	—	—	—	—
0,259	0,0023	97,5	3,0	—	—	—	—	—	—
0,338	0,0068	124,0	4,3	164	36,8	0,24	685	0,001	0,4
0,400	0,0083	167,0	8,0	195	19,9	0,45	433	0,002	0,45
0,497	0,0091	187,0	9,3	217	17,1	0,52	418	0,002	0,38
0,587	0,0106	197,0	13,9	210	11,5	0,77	273	0,002	0,25
0,676	0,0136	910	48,5	1 030	3,23	2,7	380	0,014	0,52
0,745	0,0121	1 260	65,0	1 430	2,42	3,66	320	0,017	0,46
0,875	0,0106	1 260	68,5	1 370	2,32	3,82	360	0,015	0,39
0,955	0,0098	1 420	66,3	1 680	2,45	3,68	465	0,016	0,44
1,034	0,0106	1 520	58,5	1 850	2,72	3,26	570	0,019	0,58
1,115	0,0106	1 330	59,0	1 610	2,69	3,29	490	0,017	0,50
1,194	0,0128	1 290	54,3	1 600	2,92	3,03	530	0,021	0,66
1,275	0,151	1 110	47,0	1 370	3,39	2,61	525	0,021	0,80
1,353	0,0204	1 060	43,0	1 340	3,69	2,40	560	0,027	1,13
1,433	0,0513	755	33,1	920	4,83	1,83	502	0,047	2,57
1,492	0,174	410	27,8	440	5,70	1,55	284	0,077	5,00
1,571	0,830	122	16,5	124	9,55	0,93	133	0,103	11,1
1,650	0,905	66,3	13,2	66,8	11,8	0,75	89	0,067	8,15
1,730	2,460	26,5	11,9	26,5	11,9	0,74	35,8	0,065	8,80
1,810	5,430	21,8	9,9	21,8	14,3	0,62	35,0	0,117	18,9
1,890	12,70	13,2	6,6	13,2	20,6	0,43	30,7	0,167	38,2

Таблица 2

Катод—ртуть **Электролит $N \cdot H_2SO_4$**

Потенциал катода V	Плотность, mA/см²	Переходное сопротивление ом/см², измеренное током		Данные, рассчитанные из измеренных величин		Кажущаяся толщина слоя диэлектрика 10^{-8} см	Удельное сопротивление диэлектрика, 10^8 ом/см²	Падение напряжения на переходном сопротивлении, V	Градиент потенциала 10^6 V/см
		25 периодов	1 000 периодов	Сопротивление ом/см²	Емкость $\mu F/см^2$				
0,014	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,094	0,0015	37,1	3,5	—	—	—	—	—	—
0,173	0,0023	43,7	3,7	—	—	—	—	—	—
0,253	0,0045	57,6	4,6	—	—	—	—	—	—
0,318	0,0038	74,3	5,3	81,2	30,0	0,28	290	0,0004	0,14
0,398	0,0075	456	17,8	594	8,93	0,99	600	0,0044	0,44
0,478	0,0068	603	22,4	798	7,10	1,25	638	0,0054	0,43
0,637	0,0045	790	28,5	1 095	5,58	1,58	694	0,0049	0,31
0,687	0,0030	895	33,8	1 210	4,70	1,88	643	0,0037	0,20
0,757	0,0030	928	40,5	1 130	—	—	—	0,0034	—
0,836	0,0038	1 320	43,0	2 050	3,70	2,39	860	0,0076	0,32
0,915	0,0045	1 380	45,7	2 180	3,48	2,54	860	0,0098	0,39
0,995	0,0045	1 390	48,5	2 000	3,28	2,70	740	0,0090	0,33
1,075	0,0143	1 390	49,0	1 970	3,25	2,72	725	0,0282	1,04
1,155	0,0204	1 320	45,0	1 930	3,54	2,50	770	0,0394	1,57
1,230	0,0242	1 220	43,0	1 740	3,70	2,39	730	0,0420	1,76
1,313	0,0287	1 130	39,8	1 590	4,0	2,21	720	0,0456	2,06
1,390	0,0453	990	34,5	1 410	4,61	1,92	735	0,063	3,28
1,470	0,166	444	31,8	473	4,98	1,78	268	0,078	4,38
1,554	0,407	172	29,0	175	5,18	1,71	102	0,071	4,15
1,633	1,590	53,0	21,2	53,1	6,88	1,29	41	0,084	6,50
1,713	3,40	22,5	13,9	22,5	8,98	0,98	23	0,076	7,80
1.792	6,19	13,9	11,3	13,9	3,36	1,06	13	0,086	8,10
1,870	14,8	9,6	7,5	9,6	13,2	0,67	14	0,042	20,9

Таблица 3

Катод — ртуть **Электролит 0,1N·H_2SO_4**

Потенциал катода, V	Плотность тока, mA/см²	Переходное сопротивление ом/см², измеренное током		Данные рассчитанные из измеренных величин		Кажущаяся толщина слоя диэлектрика 10^{-8} см	Удельное сопротивление диэлектрика 10^8/см³	Падение напряжения на переходном сопротивлении, V	Градиент потенциала, 10^6 V см
		25 периодов	1 000 периодов	Сопротивление ом/см²	Емкость μF/см²				
0,080	0,0015	69,0	8,7	—	—	—	—	—	—
0,160	0,0015	83,5	9,2	—	—	—	—	—	—
0,230	0,0023	111	10,0	116	15,9	0,56	207	—	—
0,318	0,0045	186	12,9	200	12,8	0,72	278	0,001	0,14
0,398	0,0060	372	19,4	420	8,00	1,10	382	0,002	0,18
0,478	0,0067	497	25,8	567	6,16	1,43	396	0,004	0,28
0,567	0,0053	657	33,2	762	4,79	1,85	412	0,004	0,22
0,636	0,0053	1 240	56,4	1 480	2,82	3,14	472	0,007	0,22
0,715	0,0045	1 260	66,3	1 440	2,40	3,69	390	0,007	0,19
0,796	0,0045	1 330	69,5	1 510	2,29	3,86	388	0,007	0,19
0,955	0,0045	1 790	71,0	2 310	2,24	3,95	585	0,011	0,28
1,035	0,0045	1 710	66,0	2 260	2,41	3,66	617	0,010	0,27
1,115	0,0075	1 550	60,5	2 020	2,63	3,36	600	0,015	0,45
1,195	0,0121	1 500	57,0	1 990	2,70	3,17	627	0,024	0,76
1,273	0,0211	1 330	51,0	1 750	3,12	2,84	560	0,037	1,30
1,352	0,0392	1 260	51,0	1 600	3,12	2,84	513	0,063	2,22
1,432	0,110	630	40,0	720	3,97	2,23	323	0,079	3,55
1,510	0,226	298	33,2	306	4,76	1,85	165	0,068	3,68
1,592	0,605	119	29,2	125	5,26	1,69	74	0,076	4,50
1,670	1,890	59	25,8	59	5,55	1,59	37,1	0,106	6,67
1,750	2,94	41,7	21,9	42	6,15	1,44	29,2	0,124	8,6
1,830	5,35	31,2	20,5	31,5	5,84	1,52	20,7	0,170	11,2

ление не является единственной причиной перенапряжения и что за его счет может быть отнесено не более 10 — 20% всей величины водородного перенапряжения, определенного прямым методом.

Мне кажется наиболее вероятным следующий механизм протекания процесса на ртутном катоде.

На поверхности ртутного катода, при незначительной катодной поляризации, образуется пленка водорода, создающая переходное сопротивление. По мере увеличения катодного потенциала средняя толщина этой пленки непрерывно растет, вместе с чем повышается и переходное сопротивление. По достижении максимальной величины переходного сопротивления начинается увеличение проводимости газа, образующего пленку, и уменьшается ее толщина. Весьма вероятно, что наблюдаемое в этом случае уменьшение толщины пленки — только кажущееся, а полученный результат (уменьшение толщины пленки) объясняется выбором при всех подсчетах одной и той же величины диэлектрической постоянной, равной единице, что может не отвечать диэлектрической постоянной газа, обладающего повышенной проводимостью.

Необходимо отметить, что начало быстрого уменьшения переходного сопротивления совпадает с началом увеличения силы тока на кривой ток — потенциал.

Приведенные опыты являются одними из первых, позволяющих проследить возникновение переходного сопротивления и его изменение во время прохождения постоянного тока, и конечно не могут претендовать на полноту освещения вопроса. Некоторые величины, как и обычно при исследовании перенапряжения, не вполне устойчивы. К таким величинам относятся абсолютные значения емкости и сопротивления пленки, колеблющиеся в некоторых пределах от опыта к опыту.

Для более полного освещения вопроса необходимо провести опыты по выяснению зависимости между величиной переходного сопротивления и продолжительностью электролиза, температурой и т. п., а также возможно детальнее изучить влияние переменного тока различной силы и частоты. Этим вопросам будет посвящена дальнейшая работа.

Настоящая работа позволяет сделать следующие выводы:

1) существование переходного сопротивления на ртутном катоде несомненно,

2) переходное сопротивление не является единственной причиной водородного перенапряжения,

3) образование пленки водорода, дающей переходное сопротивление, начинается при весьма малой катодной поляризации,

4) максимум сопротивления пленки соответствует началу увеличения силы тока на кривой плотность тока — потенциал,

5) при увеличениии плотности постоянного тока происходит уменьшение величины переходного сопротивления.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность акад. В. А. Кистяковскому и проф. К. Ф. Белоглазову, своими советами способствовавшим выполнению настоящей и работы.

Ленинград
Лаборатории физической химии
ЛГИ и Института Механобр.
I/VIII/33

Zusammenfassung

Es wurde die Überspannung des Wasserstoffs an der Quecksilberkathode in Lösungen von Schwefelsäure verschiedener Konzentration untersucht.

Mit Hilfe eines schwachen Wechselstromes, der auf den polarisierenden Gleichstrom aufgelegt war, wurde die Grösse des Übergangswiderstandes gemessen.

Wir sind zu folgenden Schlüssen gekommen:

1. Das Vorhandensein des Übergangswiderstandes an der Quecksilberkathode ist unleugbar.

2. Die Bildung einer Wasserstoffhaut, die einen Übergangswiderstand ins Leben ruft, beginnt bei einer sehr geringen kathodischen Polarisierug.

3. Der Höhepunkt des Widerstandes der Gashaut entspricht dem Einsetzen der ansteigenden Stromstärke an der Kurve: Stromdichte — Potential.

4. Bei ansteigender Gleichstromstärke sinken die Werte des Übergangswiderstandes.

5. Der Übergangswiderstand ist nicht die einzige Ursache der Wasserstoffüberspannung.