

В. В. ЛОСЕВ

ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДНЫХ ИОНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 23 X 1952)

Скорость растворения железа в кислотах сильно уменьшается при добавлении ионов галоидов, в особенности ионов иода ⁽¹⁾. Как было показано в работе ⁽²⁾, тормозящее действие ионов галоидов на саморастворение железа обусловлено уменьшением скоростей катодного процесса выделения водорода и анодного процесса ионизации железа. Известно, что в случае ртути и некоторых других металлов адсорбция ионов галоидов на поверхности металла в кислых растворах приводит к снижению перенапряжения водорода ⁽³⁾.

Для объяснения аномального эффекта повышения перенапряжения водорода на железе в кислых растворах в присутствии ионов галоидов было высказано предположение, что в этих условиях происходит образование слоя поверхностного химического соединения железа с галоидом, подобно тому, как при пассивации железа в щелочных растворах на его поверхности образуются адсорбционные окисные слои ⁽⁴⁾.

Такого рода поверхностное соединение железа с галоидом, повидимому, разрушается при соприкосновении с воздухом, поскольку при электронографическом исследовании образцов железа, которые подвергались воздействию концентрированных растворов соляной кислоты и затем выносились на воздух, на поверхности образцов был обнаружен лишь слой Fe_3O_4 или $\gamma-Fe_2O_3$ ⁽⁵⁾.

Упомянутое выше предположение о характере взаимодействия железа с ионами галоидов было основано только на результатах поляризационных измерений, и представляется весьма существенным получить непосредственное доказательство адсорбции иода на железе. С этой целью можно исследовать, например, влияние добавок ионов галоидов на емкость двойного электрического слоя железного электрода.

В настоящей работе было изучено влияние ионов иода на емкость железного электрода в серной кислоте различных концентраций. Емкость электрода определялась при помощи импедансной компенсационной схемы при частоте переменного тока 10 000 гц. Одновременно с измерением емкости снимались также поляризационные кривые. Электродом служила тонкая проволочка из химически чистого железа с площадью 0,1 см². Серная кислота очищалась путем двукратной перегонки

ки; иодистый калий дважды перекристаллизовывался и прокаливался в водороде при 500° .

На рис. 1 изображена зависимость емкости железного электрода от потенциала в $4 N$ серной кислоте без добавки иодистого калия и в присутствии различных количеств иодистого калия. Как видно из рисунка, даже в присутствии очень малого количества иодистого калия ($0,002 N$) емкость железного электрода снижается более чем в 2 раза. Дальнейшее увеличение концентрации иодистого калия в растворе до $0,2 N$ приводит лишь к незначительному снижению емкости. При постоянной концентрации ионов иода эффект снижения емкости возрастает с увеличением концентрации серной кислоты от 1 до $8 N$. Снижение емкости

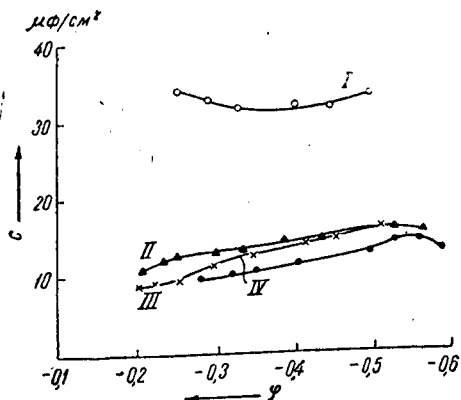


Рис. 1. Влияние добавок ионов иода на емкость железного электрода в $4 N H_2SO_4$. I — $4 N H_2SO_4$; II — $4 N H_2SO_4 + 0,002 N KJ$; III — $4 N H_2SO_4 + 0,005 N KJ$; IV — $4 N H_2SO_4 + 0,2 N KJ$

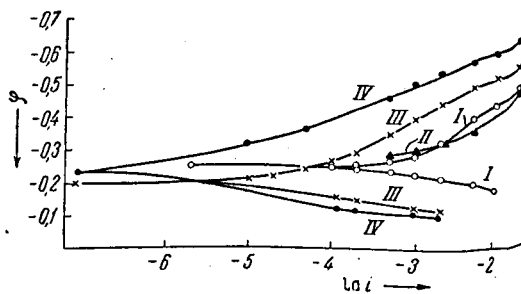


Рис. 2. Поляризационные кривые выделения водорода и анодного растворения железа в $4 N H_2SO_4$ в присутствии добавок. I — $4 N H_2SO_4$; II — $4 N H_2SO_4 + 0,005 N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4$; III — $4 N H_2SO_4 + 0,005 N KJ$; IV — $4 N H_2SO_4 + 0,005 N [(C_4H_9)_4N]_2SO_4 + 0,005 N KJ$

электрода при добавлении иодистого калия сопровождается повышением перенапряжения водорода и торможением анодного процесса, как видно из рис. 2, III; результаты наших поляризационных измерений хорошо согласуются с соответствующими данными З. А. Иофа и Л. А. Медведевой (2).

Изученный в данной работе эффект резкого снижения емкости железного электрода под влиянием добавок ионов иода свидетельствует об адсорбции иода на поверхности железа и, на наш взгляд, подтверждает правильность предположения об образовании поверхностного химического соединения железа с иодом, аналогичного адсорбционным пассивирующим соединениям железа с кислородом в щелочных растворах и отличного по своим свойствам от слоев обратимо адсорбированных галлоидных ионов на ртути (2). Действительно, в то время как образование окисных поверхностных слоев на железе и других металлах в щелочных растворах приводит к снижению емкости двойного слоя (6), подобно тому, как это наблюдалось нами в случае взаимодействия железа с иодом в кислых растворах, при обратимой адсорбции анионов (и, в частности, ионов иода на ртути), которая сопровождается снижением перенапряжения водорода, наблюдается повышение емкости двойного слоя (7).

Одним из проявлений влияния ионов галоидов на электрохимические процессы на железном электроде в кислых растворах является действие этих ионов на адсорбцию органических катионов (8). В отсутствие ионов галоидов поверхностно-активный катион, например серноокислый тетра-

изоамиламмоний, почти не влияет на электродные процессы на железном электроде, что указывает на его малую адсорбцию. В присутствии галоидных ионов адсорбция этого катиона заметно возрастает и наблюдается резкое торможение катодного и анодного процессов, приводящее к снижению скорости саморастворения железа в сотни раз. Усиление тормозящего действия ряда органических добавок в присутствии галоидных ионов наблюдалось также при изучении скорости растворения стали в серной кислоте (9).

Для выяснения природы описанного эффекта нами было изучено совместное действие добавок ионов галоидов и соли поверхностно-активного катиона — сернокислого тетрабутиламмония — на емкость железного электрода в серной кислоте.

На рис. 3 изображена зависимость емкости электрода от потенциала в 4 N серной кислоте без добавок (I), в присутствии сернокислого тетрабутиламмония (II), с добавкой иодистого калия (III) и при совместной добавке сернокислого тетрабутиламмония и иодистого калия (IV). На рис. 2 представлены соответствующие поляризационные кривые, которые снимались параллельно с измерениями емкости. Как видно из этих рисунков, добавка ионов тетрабутиламмония к серной кислоте практически не влияет на емкость электрода и не меняет перенапряжения водорода, т. е. в этих условиях органический катион не адсорбируется на железе и не оказывает влияния на скорость электродных процессов.

В присутствии ионов иода емкость железного электрода снижается, и одновременно возрастает перенапряжение катодного и анодного процессов. Добавление ионов тетрабутиламмония к раствору серной кислоты, содержащему ионы иода, приводит к дальнейшему заметному снижению емкости электрода и к еще большему торможению электродных процессов, в особенности процесса выделения водорода. Снижение емкости железного электрода происходит также в присутствии совместной добавки ионов тетрабутиламмония и брома, однако при тех же концентрациях эффект снижения емкости в случае ионов брома оказывается значительно меньше, чем в случае ионов иода. Следовательно, в присутствии ионов галоидов состояние поверхности железа меняется так, что на ней становится возможной адсорбция органического катиона. Этот эффект адсорбции катиона в свою очередь приводит к большим кинетическим эффектам, т. е. к повышению перенапряжения водорода и к замедлению ионизации железа, в результате чего ингибирующее действие совместной добавки галоидных ионов и тетрабутиламмония оказывается значительно более сильным, чем ингибирующее действие добавки одних галоидных ионов.

Явление усиления адсорбции органических катионов в присутствии ионов галоидов имеет общий характер, поскольку оно наблюдается и для других поверхностей раздела двух фаз. Так например, это явление было обнаружено в случае поверхности раздела ртуть/раствор при помощи электрокапиллярных измерений (10), а в случае границы раствор/воздух — посредством измерения адсорбционных скачков потенциала и поверхностного натяжения (11).

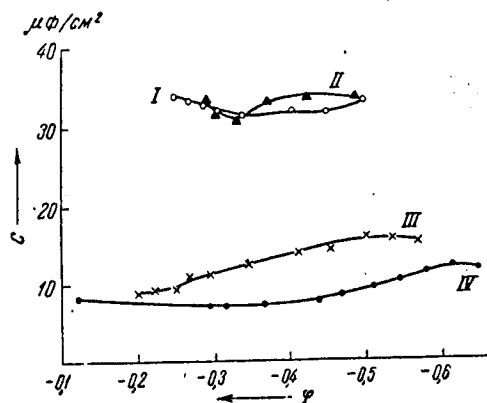


Рис. 3. Зависимость емкости железного электрода от потенциала в 4 N H₂SO₄ в присутствии добавок. I — 4 N H₂SO₄; II — 4 N H₂SO₄ + 0,005 N [(C₄H₉)₄N]₂SO₄; III — 4 N H₂SO₄ + 0,005 N KI; IV — 4 N H₂SO₄ + 0,005 N [(C₄H₉)₄N]₂SO₄ + 0,005 N KI

Выражаю благодарность акад. А. Н. Фрумкину и Б. Н. Кабанову за внимание к данной работе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Walpert, Z. phys. Chem., A151, 219 (1930). ² З. А. Иофа, Л. А. Медведева, ДАН, 69, 213 (1949). ³ З. А. Иофа, Б. Кабанов и др., ЖФХ, 13, 1105 (1939); З. А. Иофа, ЖФХ, 19, 118 (1945). ⁴ Б. Кабанов, Д. Лейкис, ЖФХ, 20, 995 (1946); С. Розенцвейг, Б. Кабанов, ЖФХ, 22, 513 (1948). ⁵ W. J. Whitton, Nature, 163, 763 (1949). ⁶ Д. И. Лейкис, Диссертация, 1948; А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 22, 1930 (1948). ⁷ М. Ворсина, А. Фрумкин, ЖФХ, 19, 171 (1945). ⁸ З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН, 84, 543 (1952). ⁹ С. Д. Бесков, Уч. зап. кафедры общ. и аналит. хим. Московск. педин-та им. В. И. Ленина, 63, в. 4, 129 (1951). ¹⁰ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919, стр. 166. ¹¹ А. Н. Фрумкин, С. Райхштейн, Р. Кульварская, Сборн. работ Хим. ин-та им. Карпова, 1927, стр. 54.