

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ. III

Я. В. Дурдин

Лаборатория неорганической химии Ленинградского ордена Ленина Государственного университета

В предыдущем сообщении [1] нами была сделана попытка оценить кинетический вес процесса электропроводности в системе процессов, протекающих в микроэlemente на поверхности растворяющегося металла; при этом нам пришлось сделать вывод, что и при активированном примесями растворении металла в кислотах наиболее вероятной является реализация случаев, в которых определяющими кинетику растворения металла являются электродные процессы или процесс диффузии. Реализация же случаев, в которых процессу электропроводности принадлежал бы доминирующий кинетический вес маловероятна. В данной работе мы постараемся эти выводы конкретизировать, сделав попытку наметить в ряду напряжения металлов своего рода граничную линию, отделяющую в этом ряду те металлы, при растворении которых определяющими кинетику растворения будут электродные процессы, от тех металлов, для которых можно ожидать уже закономерностей смешанного типа с дальнейшим переходом к случаям растворения, в которых определяющим кинетику является уже процесс диффузии. С этой целью мы воспользуемся выведенным в нашем предыдущем сообщении выражением, связывающим коэффициенты влияния параметров катодного процесса выделения водорода $\eta_{\text{H}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$ и процесса электропроводности η_{e} с величиной омического падения потенциала в микроэlemente.

Попытки определения величины омического падения потенциала микроэlementa делались неоднократно, причем, как правило, получаются величины порядка сотых и тысячных долей вольта, что может служить известным обоснованием сделанным в нашей предыдущей работе выводам. Однако, в большинстве случаев соответствующие результаты не являются достаточно достоверными, но, кроме того, они отвечают только определенным конкретным случаям. Наиболее подходящим для нашей цели методом, позволяющим подойти более широко к оценке омического падения потенциала в микроэlemente, является, с нашей точки зрения использование соответствующего уравнения Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина [2]. В работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина принимается, что микрокатод имеет форму плоского диска, расположенного в плоскости основного металла, образующего анод. Анодная поляризация принимается равной нулю. В микроэlemente подобного типа омическое падение потенциала $\Delta\varphi_{\text{e}}$ стремится к нулю на краю микрокатада и возрастает до максимума для центра микрокатада. Как в нашей предыдущей работе, мы обозначим последнюю величину через $\Delta\varphi_{\text{max}}$, причем будем рассматривать изменение потенциала, определяемое омическим сопротивлением микроэlementa, в направлении от катада к аноду, так что $\Delta\varphi_{\text{e}}$ и $\Delta\varphi_{\text{max}}$ положительны. Как и в нашей предыдущей работе, мы будем считать, что растворение металла происходит

в растворе сильной кислоты, в отсутствии окислителей и защитных пленок на поверхности металла. Для микроэлемента указанного типа в работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина выводится уравнение, позволяющее рассчитать величину $\Delta\varphi_{\max}^*$ (при условии, что $\Delta\varphi_{\max} \ll 50$ mV)

$$\Delta\varphi_{\max} = \frac{2r_0 j_0}{\pi\chi}. \quad (1)$$

В уравнении (1) r_0 — радиус микроэлектрода, χ — удельная электропроводность электролита, j_0 — нормальная слагающая плотности тока на микроэлектроде. Эта величина определяется следующим образом.

В качестве общего выражения для нормальной слагающей плотности тока на микроэлектроде принимается

$$j_n = \exp\left(\frac{(\varphi^0 - a + \varphi_{ks})}{b}\right), \quad (2)$$

где φ^0 — равновесный потенциал водородного электрода в данном растворе по отношению к потенциалу анода, принятому за нуль; a и b — константы в уравнении Тафеля: $\Delta\varphi_k = a + b \ln j_n$ ($\Delta\varphi_k$ — перенапряжение).

Для нас удобно сохранить обозначения, принятые в нашем предыдущем сообщении. Тогда уравнение (2) переписется в виде

$$v_k = \exp\left(\frac{\varphi_A^0 - a - \Delta\varphi_s}{b}\right). \quad (3)$$

В уравнении (3) v_k обозначает скорость катодного процесса выделения водорода, которую мы, однако, условились измерять нормальной слагающей плотности тока (так что $v_k = j_n$). φ_A^0 обозначает взятый с обратным знаком потенциал анода по отношению к равновесному водородному электроду в данном растворе, принятому за нуль. Таким образом, φ_A^0 в уравнении (3) равно φ^0 в уравнении (2), φ_{ks} , как уже указывалось, равно $-\Delta\varphi_s$.

При выводе выражения для φ_{ks} в работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина принимается условие: $\varphi_{ks} \ll b$. В этом случае можно принять:

$$j_n = j_0 = \exp\left(\frac{\varphi_A^0 - a}{b}\right) \quad (4)$$

или в принятых нами обозначениях

$$v_k = v_k^0 = \exp\left(\frac{\varphi_A^0 - a}{b}\right). \quad (4^1)$$

Пользуясь уравнением (4) и (1), можно рассчитать величину $\Delta\varphi_{\max}$ для микрокатодов данного радиуса r_0 , если известны значения φ_A^0 , a , b . Подобный расчет делается в работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина для случая растворения свинца в 8 н. H_2SO_4 при микроэлектродах, образованных сурьмой, и для случая растворения Zn в 1 н. H_2SO_4 при микроэлектродах, образованных никелем. Для нас интересно обобщить эти расчеты. Для удобства перепишем уравнение (1), подставив в него вместо j_0 величину v_k^0 из уравнения (4), тогда получим:

$$\Delta\varphi_{\max} = \frac{2r_0}{\pi\chi} \cdot \exp\left(\frac{\varphi_A^0 - a}{b}\right) = \frac{d_0}{\pi\chi} \cdot \exp\left(\frac{\varphi_A^0 - a}{b}\right), \quad (5)$$

где d_0 — диаметр микроэлектрода.

* В работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина омическое падение потенциала обозначается φ_{ks} , в рассматриваемом случае $\varphi_{\max}$ и имеет обратный принятому нами для соответствующих величин $\Delta\varphi_s$ и $\Delta\varphi_{\max}$ знак.

Этим уравнением мы можем воспользоваться следующим образом. Допустим, что мы рассматриваем растворение отдельных металлов, стоящих в ряду напряжения, причем растворение во всех случаях происходит при одних и тех же стандартных условиях. Для удобства дальнейших выводов мы конкретизируем эти условия следующим образом:

1) растворение металла происходит во всех случаях в одной и той же кислоте;

2) микрокатоды во всех случаях образованы одним и тем же металлом и имеют одинаковый диаметр;

3) растворение происходит в растворе сильной кислоты одно-нормальной концентрации;

4) металл в данном растворе не образует комплексных ионов.

Условия первое и второе позволяют нам считать величины: d_0 , a , b и x в уравнении (5) — во всех случаях одинаковыми, так что $\Delta\varphi_{\max}$ будет меняться при переходе от одного металла к другому только как функция изменения φ_A^0 .

Условия же третье и четвертое позволяют нам, при общем условии отсутствия анодной поляризации, ожидать для величины φ_A^0 значений, близких к нормальному потенциалу растворяющегося металла. Последнее положение вытекает из следующих соображений. При отсутствии анодной поляризации величина φ_A^0 отвечает равновесному потенциалу металла по отношению к концентрации его ионов в растворе вблизи поверхности металла. При растворении металла в растворе быстро образуется некоторая концентрация его ионов, в обычных условиях порядка 0.01 н., а часто и больше. Но, кроме того, при растворении металла в кислотах, даже в отсутствии заметного влияния процесса диффузии, эта концентрация будет, практически, всегда несколько повышена у поверхности металла. Между тем, уже при 0.01 н. концентрации ионов металла его равновесный потенциал должен был бы отличаться от нормального всего на 0.058 В, а при 0.1 н. всего на 0.03 В.* Для наших ориентировочных выводов подобные отклонения порядка сотых вольта не имеют существенного значения. Напомним также, что нами оговорено условие отсутствия на поверхности металла защитных пленок.

Таким образом, при оговоренных нами стандартных условиях мы имеем возможность сопоставить величины $\Delta\varphi_{\max}$, соответствующие различным металлам в электрохимическом ряду напряжения. Кроме того, мы можем воспользоваться выведенным в нашем предыдущем сообщении соотношением между величиной $\Delta\varphi_{\max}$ и коэффициентами $\eta_a^{0/0}$ и $\eta_k^{0/0}$, которое для микроэлемента мы можем написать в виде:

$$\eta_k^{0/0} = \frac{100}{1 + \frac{\Delta\varphi_{\text{эф}}}{b}}; \quad \eta_a^{0/0} = \frac{100}{1 + \frac{h}{\Delta\varphi_{\text{эф}}}} \quad (6)$$

где:

$$\Delta\varphi_{\text{эф}} = 0.06 \Delta\varphi_{\max}$$

В результате мы получаем возможность проследить за постепенным изменением кинетического веса катодного процесса и процесса электропроводности при последовательном переходе в ряду напряжения от одного металла к другому, а тем самым наметить и своего рода граничную линию, отделяющую в ряду напряжения металлы, при растворении которых определяющим кинетику является катодный процесс выделения водорода, от тех металлов, для которых можно ожидать закономерностей смешанного типа с дальнейшим переходом (при увеличении φ_A^0) к металлам, при растворении которых определяющим кинетику должен уже быть процесс диффузии. Установив положение этой границы для данных условий, мы можем в дальнейшем по-

* Считая, что металл двувалентен.

пытаться представить себе, в каком направлении будет смещаться положение этой границы при изменении условий, например: концентрации кислоты, размеров микрокатодов, природы металла, образующего микрокатода, и т. п.

Рассчитанные по уравнениям (5) и (6) величины: $\Delta\varphi_{\max}$, $\eta_{\text{с}}^{\text{н}}/\%$ и $\eta_{\text{к}}^{\text{н}}/\%$, соответствующие оговоренным стандартным условиям, приведены в таблице. При расчете этих величин мы считали, что растворение происходит в 1 н. H_2SO_4 и что микрокатода образованы никелем. Для определения величины (α) мы пользовались, как это сделано и в работе Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина, данными по перенапряжению водорода на Ni из работы А. Легран и С. Левиной [8]. Согласно этой работе, перенапряжение на никеле в 1 н. H_2SO_4 равно: $\Delta\varphi_{\text{к}} = 0.57 + 0.114 \lg j_{\text{н}}$, откуда $\alpha = 0.57$. Для λ в 1 н. H_2SO_4 нами было принято значение $\lambda = 0.2$.

В таблице значения величин: $\Delta\varphi_{\max}$, $\eta_{\text{с}}^{\text{н}}/\%$, $\eta_{\text{к}}^{\text{н}}/\%$ рассчитаны для ряда значений $\varphi_{\text{А}}^0$, последовательно возрастающих на 0.1 V. Данные таблицы иллюстрируют, следовательно, постепенное изменение этих величин в зависимости от величины $\varphi_{\text{А}}^0$. Для удобства в верхней строке поставлены символы тех металлов, нормальные потенциалы которых наиболее близки к данному значению $\varphi_{\text{А}}^0$. Для непосредственной иллюстрации влияния размеров микрокатодов в таблице приведены данные для микрокатодов с $d = 10^{-3}$ мм и $d = 10^{-1}$ мм.

		Ni		Fe	(Cr)		Zn			Mn	
		$\varphi_{\text{A}}^0, \text{V}$	0.25	0.35	0.45	0.55	0.65	0.75	0.8	0.95	1.05
$d = 10^{-3} \text{ mm}$	$\Delta \varphi_{\text{max}}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.10 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$8.10 \cdot 10^{-4}$	$6.10 \cdot 10^{-3}$				
	$\eta_{\text{K}}^{\circ}/\%$	100	100	~ 100	99.8	99	93				
	$\eta_{\text{S}}^{\circ}/\%$	0	0	~ 0	0.2	1	7				
$d = 10^{-1} \text{ mm}$	$\Delta \varphi_{\text{max}}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$						
	$\eta_{\text{K}}^{\circ}/\%$	100	97	98	88						
	$\eta_{\text{S}}^{\circ}/\%$	0	0.3	2	12						

Рассматривая данные таблицы мы примем, как и в нашей предыдущей работе, что экспериментальная погрешность в определениях изменений скорости растворения металла имеет порядок 10%. Соответственно чему мы будем считать, что катодный процесс может практически считаться определяющим кинетику растворения металла при $\eta_{\text{к}}^{\text{н}}/\% \approx 90\%$. Тогда, согласно данным таблицы при малых размерах микрокатодов $d = 10^{-3}$ мм, катодный процесс будет определяющим кинетику растворения для всех значений $\varphi_{\text{А}}^0 \leq 0.75 \text{ V}$, т. е. для всех металлов, стоящих в ряду напряжения до цинка включительно. При увеличении $\varphi_{\text{А}}^0$ за пределы 0.75 V мы могли бы ожидать перехода к процессам со смешанного типа закономерностями, однако, следующим в ряду напряжения (из распространенных металлов) после цинка идет марганец с нормаль-

ным потенциалом 1.05 V. Таким образом, φ_A^0 меняется скачком на 0.3 V. При этом условии следует ожидать, что при растворении марганца определяющим кинетику окажется уже процесс диффузии.

Марганец принадлежит к тяжелым металлам, вероятно, поэтому Цейтнершвер относит его в группу металлов, скорость растворения которых, по его мнению, должна быть свободна от влияния процесса диффузии [4]. Однако марганец, как металл, стоящий в периодической системе элементов в середине вставной декады, обладает повышенной активностью. Марганец легко реагирует не только с разбавленными растворами кислот, но и с растворами солей аммония. Иначе говоря, марганец в этом отношении очень напоминает магний. Скорость растворения электролитического марганца в 0.1 н. HCl, согласно предварительным опытам, поставленным в нашей лаборатории, сильно зависит от перемешивания раствора. Поэтому вытекающий из положения марганца в таблице вывод о том, что процесс диффузии будет являться процессом, определяющим кинетику растворения марганца в растворах кислот, повидимому, правилен.

При переходе к случаю микрокатодов большого диаметра $d = 10^{-1}$ мм проведенная в таблице граничная линия, естественно, смещается влево. В этом случае катодный процесс является определяющим кинетику растворения металла до значения $\varphi_A^0 = 0.55$ V, так что цинк оказывается стоящим уже справа от граничной линии, причем значительно, на 0.2 V. * Поэтому при столь большом размере микрокатодов из никеля мы можем ожидать, что даже для случая растворения цинка, процесс диффузии может оказаться определяющим скоростью его растворения или, во всяком случае, что для цинка можно ожидать закономерностей смешанного типа. Таким образом, цинк попадает в положение пограничного металла, для которого в зависимости от размеров микрокатодов и металла их образующего, можно ожидать как реализации случая, когда определяющим кинетику растворения цинка является катодный процесс, так и противоположного случая, когда таким процессом является уже процесс диффузии, а вместе с тем, очевидно, и промежуточных, переходных случаев.

Для нас существенно отметить, что этот вывод может быть сделан и независимо от используемого в данной работе метода. Еще в первом сообщении автора [5] (стр. 11) на основании общих соображений было высказано следующее положение: „следует иметь в виду, что при переходе от таких металлов, как Fe, Sn, Cd, Cr, со сравнительно низким потенциалом, к щелочным и щелочно-земельным металлам можно ожидать промежуточных случаев, что, например, возможно для Zn, особенно при наличии в последнем значительных примесей, для которых допустимо появление некоторого влияния процесса диффузии, а вместе с тем и влияния процесса электропроводности“.

Здесь можно указать на то, что если для случаев растворения железа (технического [6]) и хрома (электролитического [5]) в 1 н. кислотах, как HCl, так и H₂SO₄, можно утверждать полное отсутствие влияния перемешивания на скорость растворения, то для цинка в этом отношении имеются различные данные. В своих первых работах Цейтнершвер отмечает влияние перемешивания на скорость растворения цинка [7,8] и даже допускает, что скорость растворения цинка, активированного примесями более благородных металлов, может определяться скоростью процесса диффузии [9]. В более поздней работе [10] Цейтнершвера, по скорости растворения очень чистого электролитического цинка, влияние перемешивания на скорость растворения уже практически отсутствует. Страуманис [11] в опытах по скорости растворения цинка, активированного осаждением более благородных металлов на его поверхность

* Положение хрома в таблице несколько условно. Нормальный потенциал Cr/Cr³⁺ обычно принимается ~ 0.51 V. Из термодинамических же данных следует ожидать более высокого значения. Экспериментально потенциал растворяющегося хрома в 1 н. H₂SO₄ и HCl получается соответственно равным 0.52 и 0.54 V. [5] и [8].

из раствора, отмечает очень слабое влияние скорости движения жидкости на скорость растворения цинка. (Однако сам Страуманис отмечает, что в данном случае эффект влияние движения жидкости мог быть несколько затуманен непрерывным изменением скорости растворения цинка во времени.)

Таким образом, можно думать, что намеченное нами, на основании теоретических соображений, положение пограничной линии в ряду напряжения металлов ориентировочно правильно.

В предыдущем сообщении нами было высказано предположение, что при относительно большем размере микрокатодов и достаточно интенсивном перемешивании раствора можно допустить реализацию случаев соизмеримого кинетического веса катодного процесса и процесса электропроводности без заметного влияния процесса диффузии. Мы не имеем в настоящий момент данных для того, чтобы подтвердить или опровергнуть это допущение, но считаем необходимым отметить, что возрастание омического падения потенциала с увеличением значения φ_A^0 должно резко замедлиться при переходе через граничную линию. Причиной этого является тот факт, что справа от граничной линии мы уже не можем пользоваться уравнением (4), иначе говоря пренебрегать величиной $\Delta\varphi_s$ в уравнении (3), между тем, как $\Delta\varphi_s$ играет в уравнении (3) роль регулирующего параметра. Следовательно, при увеличении φ_A^0 , $\Delta\varphi_s$ будет меняться в таком направлении, которое будет уменьшать влияние изменения φ_A^0 на скорость катодного процесса v_k , а тем самым и на скорость процесса электропроводности v_s . Если считать, что, при увеличении φ_A^0 , $\Delta\varphi_s$ меняется пропорционально скорости v_s , то, очевидно, что возрастание величины $\Delta\varphi_s$ также должно замедлиться при переходе через граничную линию. Это положение можно формулировать и таким образом, что справа от граничной линии возрастание величины $\Delta\varphi_s$ замедляется именно потому, что в этой области кинетический вес процесса электропроводности приобретает заметную величину.

Кроме того, необходимо учитывать, что справа от пограничной линии при $\Delta\varphi_{\max} \approx b$ плотность тока должна быть на краю микроэлектрода, где $\Delta\varphi_s$ мало, значительно больше, чем в центре, что по смыслу должно вести к уменьшению эффективного значения $\Delta\varphi_s$. Вместе с тем, этот факт препятствует расчету величины $\Delta\varphi_s$, значение которой в этом случае становится весьма неопределенным. Замедление роста величины омического падения потенциала с увеличением величины φ_A^0 справа от граничной линии, может быть учтено для элемента с катодом и анодом, расположенными в параллельных плоскостях. Принимая для этого случая значения величин v_k и $\Delta\varphi_s$ одинаковыми для всех частей поверхности катода и считая анодную и концентрационную поляризацию равными нулю, можно легко найти приращение величины $\Delta\varphi_s$, соответствующее заданному увеличению φ_A^0 . Подобный расчет может быть легко сделан с помощью рассмотренных в наших предыдущих работах графиков перехода системы от одного стационарного режима к другому, в данном случае в результате изменения φ_A^0 . Ради сокращения мы не приводим соответствующей этому расчету схемы, а укажем только, что если принять в указанного типа элементе $\Delta\varphi_s = 0.01$ V при $\varphi_A^0 = 0.55$ V, что отвечает значению $\Delta\varphi_{\max}$ в таблице при $d = 10^{-1}$ мм, то при изменении φ_A^0 до величины 0.65 V, $\Delta\varphi_s$ получается равным 0.04 V; а при увеличении φ_A^0 до 0.75 V, $\Delta\varphi_s \approx 0.1$ V. Между тем как расчет по уравнению (1) дает, при $\varphi_A^0 = 0.65$ V, $\Delta\varphi_s = 0.075$ V, а при $\varphi_A^0 = 0.75$ V, $\Delta\varphi_s \approx 0.6$ V; что, конечно, неверно.

На рисунке данные таблицы изображены графически. На этом рисунке по оси абсцисс отложены значения φ_A^0 , по ординате η_k^0 и η_s^0 . Кривые I отвечают $d = 10^{-3}$ мм; кривые II — $d = 10^{-1}$ мм. Сплошные кривые отвечают

быть примерно в 2 раза больше, чем в H_2SO_4 , что эквивалентно смещению граничной линии влево всего на величину ~ 0.03 V.

В работе Легран и Левиной близость величины перенапряжения в HCl и H_2SO_4 объясняется отсутствием специфической адсорбции Cl^- ионов на никеле; поэтому в случае микрокатодов из металла, для которого такого типа адсорбция имеет место, разница между случаем растворения металла в HCl и в H_2SO_4 может быть больше.

с) Влияние анодной поляризации. Этот вопрос мы можем рассмотреть только качественно. С этой целью допустим, что мы рассматриваем растворение данного металла, протекающее в одном случае без, а в другом при наличии анодной поляризации. Тогда очевидно, что значение $\Delta\varphi_{\max}$ и $\eta_{\frac{1}{2}}^0$ при наличии анодной поляризации будет меньше, чем в случае ее отсутствия. Иначе говоря, в отношении этих величин наличие анодной поляризации должно смещать данный металл в таблице влево в сторону значений; φ_A^0 меньших нормального потенциала этого металла.* Необходимо, однако, учитывать, что и $\eta_{\frac{1}{2}}^0$ может в этом случае уменьшиться. Иначе говоря, анодная поляризация должна вести к уменьшению кинетического веса процесса электропроводности по отношению к суммарному кинетическому весу электродных процессов.

д) Влияние комплексообразования. Если ионы данного металла образуют комплексные ионы с анионами кислоты, то потенциал растворяющегося металла должен быть повышен (по абсолютной величине) по отношению к нормальному потенциалу этого металла, благодаря чему данный металл смещается в таблице на соответствующую величину $\Delta\varphi_A$ вправо. Подобный факт имеет, повидимому, место при растворении кадмия в соляной кислоте, но главным образом в концентрированных растворах HCl. По полученным в нашей лаборатории данным, потенциал растворяющегося кадмия в 3 н. HCl равен ~ 0.62 V, а в 10 н. HCl равен ~ 0.72 V.

е) Влияние изменения концентрации кислоты. В рамках данной работы этот важный вопрос не может быть рассмотрен сколько-нибудь подробно. Поэтому мы рассмотрим только некоторые основные положения в возможно элементарной форме и ограничимся, в основном, случаем изменения концентрации кислоты от 1 н. до 0.1 н. (H_2SO_4 или HCl). Оговоренные выше условия отсутствия анодной поляризации, комплексообразования и фильм мы сохраняем и в данном случае. При разбавлении кислоты величина $\Delta\varphi_{\max}$ может измениться благодаря изменению величин φ_A^0 , α и x в уравнении (5). В реальных случаях потенциал растворяющегося металла по отношению к нормальному водородному электроду может при разбавлении кислоты несколько смещаться как в одну, так и в другую сторону. В рассматриваемом случае мы примем, что потенциал растворяющегося металла по отношению к нормальному водородному электроду остается постоянным. В таком случае при разбавлении кислоты величина φ_A^0 должна уменьшиться на 0.058V. Поскольку мы рассматриваем случай растворения в сильной кислоте, то мы можем принять, что x меняется примерно пропорционально концентрации кислоты, в рассматриваемом случае, следовательно, уменьшается в 10 раз. Вопрос о величине изменения (α) несколько сложнее. Для разбавленных кислот, согласно теории перенапряжения А. Н. Фрумкина [12], величина (α) должна оставаться независимой от концентрации кислоты,** что было подтверждено в опытах В. А. Заринского по перенапряжению водорода на ртутном катоде для концентрации до 0.1 н. [13], а также в опытах З. Иофа по перенапряжению водорода на свинце при изменении концентрации HCl или H_2SO_4 от 0.1 н. до 1 н. [14].

* Подобное смещение следует, повидимому, учесть, например, в случае Fe.

** При условии отрицательного заряда поверхности.

В указанной работе Легран и Левиной перенапряжение на никеле также оставалось постоянным до 0.01 н. концентрации, но в интервале от 0.1 н. до 1 н. концентрации перенапряжение повышалось на 0.058 V. При растворении металла в пользу некоторого повышения перенапряжения при разбавлении кислоты говорит указанное нами выше положение о накоплении соли металла в растворе и особенно у поверхности металла. Поэтому мы должны ожидать, что не только для никеля, но и в случае микрокатодов из других металлов разбавление кислоты от 1 н. до 0.1 н. концентрации поведет к некоторому увеличению перенапряжения на микроэлектродах. Мы примем, что при указанном разбавлении кислоты изменения величины (a) будут лежать в пределах: $0 < \Delta a < 0.058$ V.

Для случая $\Delta a = 0$; разность $\varphi_A^0 - a$ уменьшается на 0.058 V за счет уменьшения φ_A^0 . Благодаря чему $\exp \frac{(\varphi_A^0 - a)}{b}$ уменьшается в $\sqrt{10}$ раз. Величина же χ уменьшается в 10 раз. Следовательно, $\Delta \varphi_{\max}$ в этом случае, согласно уравнению (5), увеличивается в 3.2 раза. В случае же $\Delta a = 0.058$ V разность $\varphi_A^0 - a$ уменьшается на 0.116 V, причем $\exp \frac{(\varphi_A^0 - a)}{b}$ должен уменьшиться в 10 раз, что при десятикратном уменьшении χ дает $\Delta \varphi_{\max} = \text{const.}$

Так как даже максимальное изменение $\Delta \varphi_{\max}$ в 3.2 раза эквивалентно повышению потенциала растворяющегося металла всего на 0.058 V, то очевидно, что изменение концентрации кислоты от 1 н. до 0.1 н., при оговоренных нами условиях, может повести только к очень небольшому повышению величины $\eta_{\frac{1}{2}}$ и, если может иметь какое-либо значение, то только для металла, стоящего непосредственно у граничной линии. Интересно отметить, что, приняв указанную выше зависимость величины $\varphi_A^0 - a$ от концентрации кислоты, мы получаем на основании уравнения (4), что скорость растворения металла должна меняться с изменением концентрации кислоты (в интервале от 0.1 н. до 1 н.) согласно уравнению:

$$v = kc^n,$$

где c — концентрация кислоты. Причем, согласно изложенному, значение n должно лежать в пределах $\frac{1}{2} < n < 1$.

В предельном случае $\Delta a = 0$; $n = \frac{1}{2}$, при $\Delta a = 0.058$ V, $n = 1$. Таким образом, близкая к пропорциональности зависимость скорости растворения металла от концентрации кислоты может иметь место совершенно независимо от влияния электропроводности раствора на скорость растворения металла. В конкретных случаях необходимо, однако, учитывать еще и возможное изменение потенциала растворяющегося металла. Особый интерес представляет вопрос о влиянии изменения концентрации кислоты на кинетический вес процесса электропроводности, при переходе в область концентрированных кислот, особенно соляной. Однако этот вопрос значительно сложнее, поэтому мы ограничимся здесь только следующими указаниями. При увеличении концентрации HCl до 3 н. концентрации перенапряжение несколько уменьшается (для случая свинцового катода по данным той же работы З. Иофа на 0.05 V), но параллельно увеличивается и величина χ . Так что для концентрации HCl до 3 н. существенного изменения против данных таблицы ожидать не приходится.

При переходе же в область концентрированных растворов HCl перенапряжение водорода очень сильно уменьшается [5,14], электропроводность же HCl растет незначительно, так как она проходит через максимум в области 6 н. HCl. Поэтому, казалось бы, что в концентрированных растворах соляной кислоты следует ожидать значительного уменьшения кинетического веса катодного процесса и повышения кинетического веса процесса электропро-

водности. Вместе с тем, в этой области может в известной степени ослабнуть и связь между процессами электропроводности и диффузии, так как уменьшение степени диссоциации, кислоты должно затруднить процесс электропроводности, подвод же протонов к поверхности металла путем диффузии может осуществляться и с помощью недиссоциированных молекул. Но, с другой стороны, именно в этой области, благодаря резкому уменьшению перенапряжения водорода, мы имеем особо благоприятные условия для реализации случаев, когда выделение водорода будет осуществляться на поверхности основного металла, так что процесс выделения водорода на примеси получит второстепенное значение. Наконец, необходимо также учитывать возможность повышения значения анодной поляризации. Из изложенного ясно, что случай растворения металлов в концентрированных растворах кислот, особенно соляной, имеет особый интерес, но вместе с тем является и особо сложным, поэтому мы в данной работе не считаем возможным рассматривать его более подробно.

Выводы

1. В данной работе делается попытка наметить в электрохимическом ряду напряжения металлов своего рода границу, отделяющую в этом ряду металлы, при растворении которых определяющими кинетику должны быть электродные процессы, от тех металлов, для которых можно ожидать закономерностей смешанного типа с дальнейшим переходом к металлам, при растворении которых определяющим кинетику является уже процесс диффузии. Эта попытка делается на основании выведенного автором в предыдущей работе соотношения, связывающего величины коэффициентов влияния параметров катодного процесса и процесса электропроводности с величиной омического падения потенциала в микроэlemente, и уравнения Б. Г. Левича и А. Н. Фрумкина для величины омического падения потенциала в микроэlemente.

2. Показывается, что в 1 н. H_2SO_4 и HCl , при микроэлектродах из никеля диаметром $d = 10^{-3}$ мм, положение этой границы примерно отвечает цинку, а при $d = 10^{-1}$ мм — хрому. Ориентировочно рассматривается влияние, которое может быть оказано изменениями условий растворения: концентрации кислоты, природы микроэлектродов и т. п., на положение этой границы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Я. В. Дурдин, ЖОХ, 18 (1947). — [2] В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин, Ж. Физ. Х., XV, 748 (1941). — [3] А. Легран и С. Левина, Ж. Физ. Х., XIV, 211 (1940). — [4] М. Центнершвер, Тр. Юбил. Менделеевск. съезда, XIV, 254 (1937). — [5] Я. Дурдин, Уч. зап. ЛГУ, № 40, 4 (1939). — [6] М. Оранская, Уч. зап. ЛГУ, № 54, 235 (1940). — [7] М. Центнершвер и Друккер, Ж. Р. Ф. Х. О., 47, 439 (1915). — [8] М. Центнершвер, Ж. Р. Ф. Х. О., 48, 1916 (470). — [9] М. Centnerszwer u. M. Straumanis, Z. phys. Ch., 118, 415 (1925). — [10] M. Centnerszwer u. M. Straumanis, Z. phys. Ch. 167, 421 (1934). — [11] M. Straumanis, Z. phys. Ch. 129, 370 (1927). — [12] А. Н. Фрумкин, Z. phys. Ch., 164, 121 (1933). — [13] В. А. Заринский, Перенапряжение водорода на ртутном катоде. ГОНТИ (1938). — [14] З. Иофа, Ж. Физ. Х., XIX, 117 (1945).

Поступило в Редакцию
16 января 1946 г.