

О МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ

В. С. Иоффе

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Характерным для старых теорий металлического перенапряжения является представление о катодном выделении металлов из растворов их солей, как о процессе, состоящем из трех последовательных, независимых стадий: 1) дегидратации металлического иона; 2) разряда дегидратированного иона с образованием отдельного атома металла; 3) вхождения нейтрального атома в кристаллическую решетку металла.

Считалось, что наиболее медленная из перечисленных стадий и определяет собой перенапряжение для выделения данного металла.

Особое внимание во всех теориях металлического перенапряжения уделялось, в частности, вопросу о причинах значительно более высокого перенапряжения для выделения металлов группы железа по сравнению с другими металлами (Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, Hg).

Согласно Леблану¹, наиболее медленной стадией, определяющей перенапряжение, является дегидратация ионов металла. Высокое перенапряжение для выделения металлов группы железа, по Леблану, связано с высоким значением энергии гидратации ионов данной группы металлов.

Согласно Кольшюттеру², перенапряжение для выделения металлов определяется третьей из вышеуказанных стадий, т. е. вхождением нейтральных атомов в решетку металла. Высокое перенапряжение для выделения металлов группы железа, по Кольшюттеру, связано с фактом одновременного выделения водорода на катоде. Последний тем или иным способом затрудняет нормальный ход кристаллизации металла*.

Не говоря о том, что ни объяснение Леблана, ни объяснение Кольшюттера не согласуются с экспериментальными данными (энергия гидратации ионов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} имеет ту же величину, что и энергия гидратации Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} (см. табл. 2), выделение водорода имеет место также при выделении Zn и Cd, сама схема процесса, лежащая в основе их теорий, как указал впервые Фольмер³, является совершенно неприемлемой с точки зрения основных представлений кинетики химических реакций.

При вышеописанном трехстадийном ходе процесса потребовалась бы слишком высокая энергия для первой стадии, дегидратации ионов, и ее скорость, а следовательно, и скорость процесса в целом была бы слишком мала.

Применение к электродным процессам основных положений кинетики химических реакций позволило Фольмеру выдвинуть новую схему электродных процессов и, в частности, процесса катодного выделения металлов, которая в основных чертах сохранила свое значение и до настоящего времени.

* Конкретные представления по данному вопросу у Кольшюттера менялись в процессе развития его теории от весьма примитивных, вроде представления о пленке водорода как о дисперсионной среде, в которой атомы металла находятся в виде коллоидного раствора, до более сложных, как-то: образование гидридов и др.

Согласно Фольмеру, процессу разряда предшествует образование слоя ионов, адсорбированных поверхностью электрода. Последние при этом частично дегидратируются и емкостно связывают эквивалентное количество электронов на поверхности электрода (зарядка конденсатора — двойного слоя).

Эти частично гидратированные, частично нейтрализованные атомы-ионы при окончательной нейтрализации сбрасывают с себя остаток гидратной оболочки и входят в решетку металла. Процессы окончательной дегидратации иона, нейтрализации заряда и вхождения атома в решетку представляются с указанной точки зрения единовременным актом. Подобная схема процесса с точки зрения кинетики значительно выгоднее ранее рассмотренной, поскольку энергия активации, необходимая для завершения дегидратации ионов, а следовательно, и для процесса в целом при этом резко снижается.

В первой работе³, опубликованной в 1928 г., взгляды Фольмера не были подтверждены достаточно убедительно экспериментальными данными. Они основывались главным образом на аналогии с ранее исследованным Фольмером и Эстерманом⁴ процессом кристаллизации ртути из паров и на некоторых фактах, относящихся к электрокристаллизации цинка, не имеющих, однако, по признанию самого автора, решающего значения.

Решающее доказательство в пользу новых представлений о механизме разряда металлических ионов было дано в 1929 г. Брандесом⁵.

Согласно Кольшюттеру, как отмечалось выше, перенапряжению соответствует определенное пересыщение прикатодного слоя атомами металла. Если исходить из указанной точки зрения, то из формулы Нернста, как известно, вытекает линейная зависимость между электродным потенциалом и логарифмом концентраций нейтральных атомов (последняя, по Кольшюттеру, пропорциональна упругости растворения металла). Таким образом, при включении тока нарастание потенциала до момента кристаллизации металла должно быть пропорционально логарифму пропущенного количества электричества или при данной силе тока логарифму времени ($E = K \ln t$). Согласно же Фольмеру, первоначально ток идет не на разряд ионов, а на зарядку двойного слоя и по формуле конденсатора имеем $E = KIt$, а при $I = \text{const}$ $E = Kt$.

Брандес снял осциллограммы (кривые $E-t$) включения и выключения Pt-электрода в растворе AgNO_3 и показал, что в отсутствии деполаризации электрода (до начала кристаллизации серебра) осциллограммы представляют собой прямые линии, чем и были доказаны представления Фольмера.

В 1930 г. Эрдей-Груц и Фольмер⁶ развили теорию водородного перенапряжения, приняв, что замедленной стадией в процессе выделения водорода является элементарный акт разряда H^+ -иона, т. е. сама электрохимическая реакция (а не скорость рекомбинации атомов водорода, как считалось раньше), и, применив к ней основные уравнения кинетики, они вывели формулу Тафеля для водородного перенапряжения ($\eta = a + b \lg I$) со значением для коэффициента b , согласующимся с экспериментальными данными ($b = \frac{2RT}{F}$).

В 1931 г. была опубликована обширная работа тех же авторов, посвященная специально металлическому перенапряжению⁷. В этой работе авторы рассмотрели теоретически следующие возможные случаи замедленных стадий в процессе электрокристаллизации металлов и соответствующие им зависимости силы тока от перенапряжения:

1) замедлен процесс разряда $\lg I \sim \eta$; 2) замедлен процесс образования двухмерных зародышей $\lg I \sim \frac{1}{\eta}$; 3) замедлен процесс образования трехмерных зародышей $\lg I \sim \frac{1}{\eta^2}$.

Проведенные в этой же работе экспериментальные исследования для ряда металлов показали, однако, в большинстве случаев совершенно непредвиденную теоретически прямолинейную зависимость тока от перенапряжения. Для объяснения этой зависимости авторы выдвинули предположение, что перенапряжение при выделении металлов является следствием простого омического падения напряжения у активных центров, и связали его с обнаруженным ими в этой же работе своеобразным прерывистым ростом осадка слоями, передвигающимися вдоль активной (растущей) поверхности кристалла.

Иными словами, авторы при этом признали, что ни один из перечисленных процессов не является лимитирующим и не определяет собой перенапряжение, а последнее определяется омическим сопротивлением.

В 1932 г. в своем докладе на физико-химической конференции в Москве⁸ Фольмер разделил все металлы на две группы: 1) металлы с малой поляризацией: а) Hg и б) Zn, Cd, Cu, Ag, Bi промежуточное положение между группами а) и б) занимает Pb);

2) металлы с большой поляризацией, к каковым относятся металлы групп железа и платины.

Далее, Фольмер, в противовес ранее высказанному им же мнению, что наблюдаемая у металлов поляризация имеет омический характер, отметил, что прямолинейный характер $I-E$ кривых может указывать и на другие причины поляризации. В области малых значений перенапряжения подобная зависимость получается и в том случае, когда замедленным является процесс разряда ионов. В частности, для никеля, как указывает Фольмер, для малых перенапряжений (1—10 mV) наблюдается прямолинейный ход кривой. С увеличением перенапряжения рост плотности тока идет быстрее и процесс подчиняется логарифмическому закону.

Основываясь на этих данных, Фольмер приходит к выводу, что „в будущем больше не придется приписывать характер $I-E$ кривой у металлов группы железа влиянию водорода. Отличие от слабо поляризующихся металлов нужно будет искать в неодинаковых величинах энергии активации, требуемой для разряда ионов“.

Весьма знаменательны также заключительные слова доклада Фольмера: „Возможно,— указывает Фольмер,— что при теоретическом изучении замедленных процессов ионного разряда, кажущиеся вначале принципиально отличными, разряд ионов металлов, с одной стороны, и ионов H^+ и OH^- — с другой, окажутся при более детальном рассмотрении отличными лишь количественно. Если до сих пор для этого заключения еще нет неоспоримых доказательств, то имеющиеся уже результаты явно говорят в пользу высказанного здесь предположения“.

Это предсказание Фольмера, как нам кажется, в настоящее время можно считать оправдавшимся. В частности, последние работы в области металлического перенапряжения, которые будут нами рассмотрены ниже, доказывают правильность высказанной точки зрения в отношении выделения металлов. Однако до самого последнего времени это высказывание Фольмера игнорировалось большинством исследователей, работающих в области металлического перенапряжения, и их работы пошли по ложному пути.

За последние 6—7 лет появилось и продолжает появляться довольно большое количество работ по металлическому перенапряжению, в которых авторы снимают $I-E$ кривую для выделения того или иного металла в определенных условиях обычным компенсационным методом и затем, в соответствии с вышеприведенными зависимостями, выведенными Фольмером и Эрдей-Груцом в их работе 1931 г.⁷, по характеру найденной кривой заключают о замедленности той или иной стадии в процессе выделения данного металла. Поскольку воспроизводимость подобных измерений, как известно, недостаточно хороша, то, естественно, в пределах воспроизводимости измерений нетрудно уложить полученные результаты в одну из четырех вышеуказанных зависимостей. И практически было обнаружено столько возможностей, сколько их было рассмотрено теоретически в работе Эрдей-Груца и Фольмера.

Нашлись металлы, в процессе выделения которых замедленными стадиями оказались и процесс разряда ионов, и образование двухмерных зародышей, и образование трехмерных зародышей, и концентрационная поляризация.

Так, Эрдей-Груц⁹ в 1935 г. опубликовала обширную работу, посвященную исследованию перенапряжения для выделения серебра из восьми растворов комплексных солей различного состава. Перенапряжение измерялось на монокристаллах серебра, выращивавшихся автором в течение длительного времени в специальных условиях при очень малых плотностях тока.

Полученные им результаты приведены в следующей табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Раствор	Перенапряжение при $4 \cdot 10^{-6}$ А/см ² V	Форма кривой
AgJ + KJ	3,8 mv	$\lg I \sim \frac{1}{\eta}$
AgBr + KBr	2,3	$I \sim \eta$
AgBr + NH ₃	3,9	$\lg I \sim \eta$
AgBr + NH ₄ Br	1,0	$I \sim \eta(?)$
AgCl + N ₂ H ₄	6,4	$\lg I \sim \eta$
AgCl + NH ₄ Cl	4,2	$I \sim \eta$
Ag ₂ O + NH ₃	11,9	$\lg I \sim \frac{1}{\eta}$
AgCN + KCN	0,9	$I \sim \eta$
AgSCN + KSCN	—	$\lg I \sim \eta$

Из характера полученных $I-E$ кривых автор делает, далее, выводы о замедленной стадии процесса выделения серебра в том или ином растворе и пытается связать найденные результаты со свойствами электролита.

Ряд работ подобного характера был опубликован Есиным и его сотрудниками. Есин и Левин¹⁰ нашли, что перенапряжение для выделения меди из сульфатного раствора выражается уравнением:

$$E = \frac{1}{a + K \lg I},$$

откуда был сделан вывод о том, что замедленным является процесс образования двухмерных зародышей.

Есин и Беклемешева¹¹ для выделения цинка из раствора цинкатов

нашли $\eta \sim \lg I$, откуда был сделан вывод, что замедленным является разряд ионов.

Есин и Лошкарёв¹² исследовали характер $I-E$ кривой при выделении никеля из сульфатного раствора. При этом они обнаружили на кривой перегиб при $Dk = 0,04 \text{ А/см}^2$. До $0,04 \text{ А/см}^2$ кривая отвечает зависимости $\eta \sim \lg I$. При более высоких плотностях тока имеет место зависимость

$$\frac{1}{\eta} \sim \lg I.$$

На основании этих данных делается вывод о том, что до $0,04 \text{ А/см}^2$ лимитирующей стадией является разряд ионов, а при более высоких плотностях тока — образование двумерных зародышей.

Те же авторы¹³ исследовали перенапряжение для выделения олова и нашли, что при наличии в электролите крезол-сульфокислоты $I-E$ кривая оказывается состоящей из трех участков, причем первый участок (при малых Dk) соответствует уравнению концентрационной поляризации, третий — уравнению $\eta \sim \lg I$, т. е. замедленному разряду ионов.

Неубедительность всех этих выводов достаточно очевидна. Многократно отмечалось Фольмером⁸ и другими исследователями, что из характера $I-E$ кривых, снятых обычным методом, вообще нельзя делать никаких заключений о действительной зависимости плотности тока от перенапряжения металла, так как сама поверхность электрода в процессе электролиза непрерывно изменяется.

Это же обстоятельство привело к ошибочным выводам и в ряде работ, посвященных изучению явления так называемой сверхполяризации. Последнее выражается в том, что при включении тока выделение металла начинается обычно при потенциале, превышающем потенциал, устанавливающийся в дальнейшем для данного процесса. На кривой $E-t$ при данной силе тока наблюдается характерный кник или максимум, с которым по времени совпадает начало выделения металла.

Впервые это явление наблюдал еще Леблан¹ в 1909—1910 гг. Эрдей-Груц и Фольмер⁷ наблюдали максимум на кривой $E-t$ при выделении Cd , Pb , Bi , Cu и Ag на Pt , Ta , Au и углеводе и связывали его с задержкой в образовании новой фазы в связи с тем, что выделение металла ведется на чужеродном катоде.

Однако то же явление, как установили Самарцев и Евстропьев¹⁴, имеет место и при выделении серебра на серебряном катоде. Последние авторы для объяснения данного явления вновь вернулись к старым представлениям Кольшюттера о связи перенапряжения с пересыщением раствора атомами металла и усматривали причину сверхполяризации в дополнительном пересыщении раствора, необходимом для образования первого зародыша.

Далее Есин и др.^{15, 16} нашли, что явление сверхполяризации имеет место как при катодном осаждении, так и при анодном растворении меди и пытались связать его с наличием оксидной пленки на поверхности медного электрода.

Все эти данные, как впоследствии оказалось, также истолковывались неправильно, как изменение потенциала во времени при данной плотности тока. В действительности, несмотря на то, что сила тока во время опыта поддерживалась постоянной, истинная плотность тока при этом менялась одновременно с изменением величины активной поверхности электрода. Это положение было достаточно убедительно доказано в работе Ваграмяна¹⁷.

Таким образом, все перечисленные работы и другие, проведенные рядом исследователей за последние годы, по существу очень мало способствовали дальнейшему развитию теории металлического перенапряжения, основы которой были заложены работами Фольмера и Брандеса в 1928—1929 гг. Некоторые авторы пытались даже повернуть развитие теории вспять, вновь выдвигая устаревшие представления Кольшюттера, противоречащие основам электрохимической кинетики.

Новый этап в развитии теории металлического перенапряжения открывают работы русских исследователей Ройтера¹⁸, Юза¹⁹ и др., опубликованные в 1939—1940 гг. В них вновь был применен для исследования поляризации при выделении металлов осциллографический метод, применявшийся в свое время Лебланом.

При этом методе, как справедливо указывают авторы, время опыта настолько мало, что изменениями поверхности можно пренебречь или во всяком случае эти изменения могут быть контролируемы. Применение этого метода придало надежность полученным данным и позволило сделать на их основе ряд интересных выводов.

В первой своей работе авторы исследовали осциллограммы анодной и катодной поляризации железа в растворе FeSO_4 и показали, что последние удовлетворяют уравнениям, выведенным из предположения о процессе разряда (ионизации); как наиболее медленной стадии процесса электроосаждения (растворения) металла.

Во второй работе они исследовали осциллограммы выключения катодной поляризации Zn в растворе ZnSO_4 и также нашли хорошее совпадение с выведенной ими формулой. В этой работе ими был также предложен метод построения $I-E$ кривых из осциллографических данных, позволяющий устранить погрешности, обусловленные изменением электродной поверхности в процессе осаждения металла. Построенные по этому способу $I-E$ кривые для Zn -электрода оказались в очень хорошем соответствии с логарифмической зависимостью тока от напряжения, причем значения для коэффициента b в формуле Тафеля оказались соответствующими полученным из теории замедленного разряда ($b = \frac{RT}{\alpha F}$) при значениях $\alpha = 0,4-0,5$.

В третьей работе были исследованы осциллограммы анодного и катодного выключения медного и никелевого электродов и также было найдено хорошее их совпадение с выведенной авторами формулой.

Таким образом, указанные работы доказали, что и при электроосаждении металлов, так же как и при выделении водорода, замедленным процессом является разряд ионов. Данные этих работ указывают, что никакого принципиального различия между перенапряжением таких металлов, как Ni и Fe , и таких, как Cu и Zn , не имеется. Различие лишь количественное, и оно сводится к разнице в величине абсолютной скорости процессов ионизации и разряда на металле в состоянии равновесия его с раствором, величине, возможность вычисления которой из осциллографических данных также была впервые показана теми же авторами. Она оказалась для железа и никеля

порядка $10^{-12} \frac{\text{г-ион}}{\text{см}^2 \text{сек.}}$, для цинка и меди $\sim 10^{-10} \frac{\text{г-ион}}{\text{см}^2 \text{сек.}}$, т. е. электродные процессы оказались у первых металлов текущими примерно

в тысячу раз медленнее, чем у последних. Этим и обуславливается значительно более высокая поляризация при катодном осаждении и анодном растворении железа и никеля по сравнению с цинком и медью.

Прежде чем перейти к дальнейшему изложению, необходимо вкратце остановиться на некоторых математических зависимостях, вытекающих из теории Фольмера, которые позволят нам глубже уяснить значение абсолютной скорости процессов разряда и ионизации и перейти к обоснованию вопроса о причинах ее различия у различных металлов.

Скорость катодного процесса представляет собой, как известно, разность скоростей прямого процесса — разряда и обратного — ионизации.

Для случая выделения водорода скорость прямого процесса (число нейтрализаций в секунду), по Фольмеру*, выражается следующим образом:

$$-\frac{d\bar{C}_+}{dt} = K_1 \bar{C}_+ e^{-\frac{U_1 + \alpha EF}{RT}} = K'_1 \bar{C}_+ e^{-\frac{\alpha EF}{RT}}.$$

Скорость обратного процесса — число ионизаций в секунду — аналогично равна:

$$-\frac{d\bar{C}_-}{dt} = K_2 \bar{C}_- e^{-\frac{U_2 + \beta EF}{RT}} = K'_2 \bar{C}_- e^{+\frac{\beta EF}{RT}},$$

где $\bar{C}_+$ — поверхностная концентрация водородных ионов в двойном слое,

$\bar{C}_-$ — концентрация атомов водорода на поверхности электрода,

$U_1 - U_2$ — энергии активации процессов разряда и ионизации при нуле потенциала,

α и β — активные доли электродного потенциала.

Термодинамически (из уравнения Нернста) нетрудно доказать, что $\alpha + \beta = 1$.

Исследование водородного перенапряжения показало, что хорошее совпадение экспериментальных данных с выведенным из уравнения на основе теории замедленного разряда получается, если принять $\alpha = \beta = 0,5$. Впоследствии²¹ это положение было в известной мере обосновано и теоретически.

Принимая те же значения α и β для процесса выделения металлов и введя дополнительно следующие обозначения:

Z — заряд иона,

E_0 — равновесный электродный потенциал,

E_1 — потенциал катода в процессе электролиза,

$\Delta E = E_1 - E_0$ — перенапряжение,

V_E и V_{E_1} — суммарные скорости электродного процесса (в $\frac{\Gamma \cdot \text{экв.}}{\text{сек.}}$) —

при соответствующих потенциалах, мы можем, по аналогии, для суммарной скорости электродного процесса при выделении металла написать:

$$V_E = \frac{I}{ZF} = K_1 \bar{C}_{Me} e^{-\frac{\alpha E_1 ZF}{RT}} - K_2 e^{\frac{\alpha E_1 ZF}{RT}}.$$

Так как $E_1 = E_0 + \Delta E$, то данное уравнение можно переписать в следующем виде:

$$V_E = K_1 \bar{C}_{Me} e^{-\frac{\alpha E_0 ZF}{RT}} e^{-\frac{\alpha \Delta E ZF}{RT}} - K_2 e^{\frac{\alpha E_0 ZF}{RT}} e^{\frac{\alpha \Delta E ZF}{RT}}.$$

* При этом принимается $E < 0$; если считать $E > 0$, знаки меняются на обратные.

При равновесном потенциале скорости прямого и обратного процесса равны, т. е.

$$K_1 \bar{C}_{Me^+} e^{-\frac{\alpha E_0 ZF}{RT}} = K_2 e^{\frac{\alpha E_0 ZF}{RT}} = V_{E_0},$$

следовательно, мы можем написать:

$$V_{E_1} = V_{E_0} \left| e^{-\frac{\Delta E \alpha ZF}{RT}} - e^{\frac{\Delta E \alpha ZF}{RT}} \right|.$$

Обозначая $\frac{\alpha ZF}{RT}$ через $\frac{1}{b}$, имеем окончательно

$$V_{E_1} = V_{E_0} \left| e^{-\frac{\Delta E}{b}} - e^{\frac{\Delta E}{b}} \right|.$$

Для вывода уравнения осциллограммы включения катодной поляризации Ройтер, Юза и Полуян²⁰ исходят из уравнения для скорости изменения концентрации ионов в двойном слое при включении катодной поляризации:

$$\frac{d\bar{C}_{Me^+}}{dt} = K_1 I - V_{E_1}$$

и V_{E_1} выражают через V_{E_0} по выведенной выше формуле:

$$\frac{d\bar{C}_{Me^+}}{dt} = K_1 I - V_{E_0} \left| e^{-\frac{\Delta E}{b}} - e^{\frac{\Delta E}{b}} \right|, *$$

или, обозначив $\frac{K_1 I}{V_{E_0}}$ через C ,

$$\frac{d\bar{C}_{Me^+}}{dt} = V_{E_0} \left| C - e^{-\frac{\Delta E}{b}} + e^{\frac{\Delta E}{b}} \right|.$$

Далее, для не очень разбавленных растворов авторы принимают, что изменение концентрации избыточных ионов в двойном слое пропорционально изменению потенциала поляризации, т. е.

$$\frac{d\bar{C}_{Me^+}}{dt} = \frac{C}{ZF} \frac{d\Delta E}{dt},$$

где C — емкость 1 см² двойного слоя в F , откуда получаем $\frac{d\Delta E}{dt} =$

$$= K \left| C - e^{-\frac{\Delta E}{b}} + e^{\frac{\Delta E}{b}} \right|, \text{ где } K = \frac{V_{E_0} ZF}{C}.$$

Последнее уравнение и представляет собой уравнение осциллограммы включения катодной поляризации, выведенное исходя из предположения о том, что замедленной стадией, определяющей перенапряжение, является разряд ионов.

Для осциллограмм выключения, поскольку $I=0$, C также обращается в нуль и соответствующее уравнение для катодного и анод-

ного выключения принимает вид: $\frac{d\Delta E}{dt} = \pm K \left| e^{-\frac{\Delta E}{b}} - e^{\frac{\Delta E}{b}} \right|.$

* Член, соответствующий концентрации атомарного водорода, здесь выпущен, так как принимается, что концентрация или активность металла остается неизменной в процессе электролиза и входит в константу.

Эта зависимость в интегрированном виде и проверялась авторами и оказалась во вполне удовлетворительном соответствии с экспериментально полученными осциллограммами.

Поскольку все величины в ней известны, кроме коэффициента K , последний может быть вычислен, а из него легко может быть найдено и численное значение V_E по формуле $V_E = \frac{KC}{ZF}$, если известно численное значение C (емкости двойного слоя). Авторами при расчете порядок величины C был принят равным 10^{-5} F ($10-20 \mu\text{F}$) и на основании этого были найдены вышеприведенные величины V_E для Fe, Ni, Zn и Cu.

Примененный авторами осциллографический метод позволил также углубить наши знания о характере изменения электродной поверхности при электролизе, лежащего в основе обычно наблюдаемого несоответствия $I-E$ кривых при выделении металлов формуле Тафеля и являющегося также причиной явления сверхполяризации, на чем мы останавливались выше. Ими было показано, что поверхность электрода может претерпевать двоякого рода изменения. С одной стороны, меняется величина активной поверхности, которая может быть оценена изменением емкости двойного слоя на 1 cm^2 (C). Этот факт нами уже был отмечен выше на основании работы Ваграмяна. Но, кроме изменения величины активной поверхности, меняется еще и сама активность ее, что находит свое отражение в изменении величины K . Во всех случаях при прохождении поляризующего тока, как анодного, так и катодного, поверхность электрода активируется (величина K возрастает), причем тем сильнее, чем выше плотность тока.

При этом в случае железного электрода изменением величины активной поверхности практически можно пренебречь, и изменение поверхности в процессе электролиза практически почти целиком и сводится к изменению ее активности. В случае же монокристаллического образца Zn, существенную роль играют изменения как величины K , так и величины C . При электролизе сильно возрастает истинная поверхность электрода и одновременно увеличивается ее активность, чем и объясняется то, что явление сверхполяризации сильнее выражено в случае цинка, чем в случае железа. Никель в этом отношении ведет себя аналогично железу, а медь — цинку.

ПРОЧНОСТЬ РЕШЕТКИ МЕТАЛЛОВ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Скорость процессов разряда и ионизации металлов при равновесном потенциале V_E , определяющая, согласно вышеизложенному, величину перенапряжения, как и скорость любого процесса фазового перехода, определяется, как известно, энергией активации рассматриваемого процесса. Рассмотрим физическую природу данной величины в интересующем нас случае электродных процессов.

Разряд и ионизация являются процессами, связанными с переходом заряда с иона на металл, или в обратном направлении. Можно было бы ожидать, что и энергии активации указанных процессов должны быть связаны с величиной электрических сил, связывающих ион металла с раствором (в случае разряда) или с решеткой металла (в случае ионизации). Первые определяют собой энергию гидратации ионов (W), вторые — энергию отрыва иона от решетки металла (Y).

Последняя величина, которая не может быть непосредственно измерена, может быть, однако, рассчитана из кругового процесса по формуле²².

$$Y = J - \varphi + S,$$

где J — энергия ионизации атома,
 φ — работа выхода электрона,
 S — энергия сублимации (энергия отрыва атома).

Рассчитанные по данной формуле значения Y для некоторых металлов, а также значения энергии гидратации W для ионов тех же металлов приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Энергии ионизации, сублимации и гидратации некоторых металлов
 (в электроновольтах)*

Металлы	Энергия ионизации атома I	Работа выхода электрона φ	Энергия сублимации S	$Y = I - \varphi + S$	Энергия гидратации W
Ag ⁺	7,5	3,6	3,0	6,9	5,5
Cu ⁺	25,8	4,1	3,5	21,1	23,3
Zn ⁺	27,2	3,8	1,3	20,7	22,9
Cd ⁺	25,7	3,7	1,1	19,4	20,1
Hg ⁺	29,0	4,5	0,6	20,6	20,8
Fe ⁺	24,3	4,7	4,2	19,1	21,7
Co ⁺	24,3	4,2	3,7	19,5	22,5
Ni ⁺	25,0	3,6	4,2	21,9	22,4

Приведенные данные показывают, что как по величине U , так и по величине W никакой разницы между металлами группы железа (Fe⁺, Co⁺, Ni⁺) и другими двухвалентными металлами (Cu⁺, Zn⁺, Cd⁺, Hg⁺) практически не наблюдается. Значения как первой, так и второй величины близки между собой для обеих групп металлов и лежат в пределах 21 ± 2 электроновольт. Последняя величина к тому же в десятки раз превосходит энергию активации процессов разряда и ионизации водорода; для которого, по данным Эйринга, Глестона и Лэйдлера²⁴, она лежит в пределах 7—18 кал., в зависимости от материала электрода.

При более детальном рассмотрении вопроса нетрудно, однако, прийти к выводу, что энергия активации процесса разряда должна равняться энергии гидратации ионов лишь в том случае, если дегидратация ионов была бы отдельной стадией, предшествующей процессу разряда, как это принималось в старых теориях металлического перенапряжения.

Точно также энергия Y должна равняться энергии активации процесса ионизации в том случае, если процессу перехода иона в раствор предшествовал бы отрыв иона от решетки металла в качестве самостоятельной стадии.

В действительности, однако, как уже указывалось, разряду подвергаются ионы, находящиеся в двойном слое на поверхности электрода. Можно предположить, что со стороны, обращенной к катоду, они частично лишены гидратной оболочки и емкостно связаны с электроном на электродной поверхности. С этой точки зрения они представляют собой как бы некоторую промежуточную стадию между ионами в растворе и в металле.

Если это так, то энергия активации процесса разряда должна быть равна не полной энергии дегидратации иона, а лишь части ее, именно той ее части, которая необходима для того, чтобы ион из адсорбционного слоя или, что то же, из внешней обкладки двойного слоя

* Значения для энергии гидратации ионов заимствованы из книги Герни²⁰. Работы выхода электрона приведены по данным Makishima²². Остальные данные взяты из справочника Landolt—Bernstein.

мог приблизиться к поверхности электрода настолько, чтобы работа сил притяжения иона-атома к поверхности электрода оказалась бы равной энергии завершения дегидратации иона.

Если же говорить о процессе анодного растворения металла, то совершенно аналогично энергия активации этого процесса должна быть равна не полной работе отрыва иона от поверхности металла с удалением его в бесконечность (Y), а лишь части ее, именно энергии удаления иона с поверхности металла на такое расстояние, на котором энергия частичной гидратации иона оказалась бы достаточной для компенсации работы против сил притяжения иона-атома к поверхности металла²⁶.

Если, однако, притяжение иона определяется электрическими силами, то притяжение атома определяется квантово-механическими силами сцепления атомов в решетке металла, которые зависят от структуры решетки и по своей величине значительно меньше первых.

Для некоторой приближенной характеристики сил связи атомов в решетке твердых элементов (или в молекулах газообразных) Антроповым и Штакельбергом²⁶ был предложен специальный коэффициент b , который они назвали коэффициентом связи. Последний имеет следующее выражение:

$$b = \frac{\nu^2 m}{4\pi^2},$$

где ν — характеристическая частота атома и m — масса атома.

Физический смысл коэффициента b может быть уяснен из выражения:

$$b = \frac{dk}{dx_{x=x_0}},$$

где k — сила связи, т. е. сила, необходимая для возвращения атома твердого тела в равновесное состояние, когда он из него выведен,

x — расстояние между атомами в решетке

и x_0 — нормальное расстояние между атомами в решетке в состоянии равновесия.

Таким образом, $b = \frac{dk}{dx_{x=x_0}}$ — есть не что иное, как скорость возрастания силы связи при удалении атома из его равновесного состояния в решетке. Он приближенно характеризует прочность или устойчивость решетки.

С величиной коэффициента связи должны быть связаны твердость, сжимаемость и ряд других свойств, характеризующих механическую и термическую устойчивость данного твердого тела.

В табл. 3 приведен ряд металлов, расположенных в порядке убывания коэффициента Антропова. В той же таблице приведены температуры плавления, сжимаемость и твердость по Моосу для тех же металлов (по данным справочника Landolt—Bernstein), а также твердость металлов в отожженном состоянии по Бринелю (по данным, приведенным Давиденковым в „Сборнике физических констант“, 1937) и электролитических осадков для тех металлов, для которых они имеются (по данным Макнотэна и Хозерсола²⁷).

Из приведенных данных видно, что изменения температуры плавления, сжимаемости и твердости металлов в общем удовлетворительно следуют за изменением коэффициента Антропова. Конечно, имеются и отклонения, связанные с индивидуальными особенностями

того или иного металла, но общий характер приближенной закономерности достаточно хорошо иллюстрируется приведенными данными.

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты связи Антропова (b) и некоторые физические свойства металла

№ группы	Название элемента	$b \cdot 10^{26}$	Т. пл. °C	Сжимаемость $10^6 \text{ см}^2/\text{кг}$	Твердость по Моосу	Твердость по Бринелю	
						отожжен.	электролит. осадков
I	W	180	3370	0,32	7,5	160	—
	Ta	150	3030	0,48	7	—	—
	Mo	150	2500	0,45	6	147	—
II	Os	150	2700	—	7	—	—
	Ir	150	2360	0,27	6,5	—	—
	Pt	120	1770	0,37	4,3	24—26	606—642
III	Cr	100	1765	0,52	—	90—91	400—450
	Fe	100	1530	0,59	4	60—80	140—350
	Ni	95	1455	0,53	5	70—90	125—550
	Co	95	1490	0,54	5	86	164—380
IV	Au	80	1063	0,63	2,5	13,6—33	—
	Cu	75	1083	0,73	3,0	47—48	40—62
	Ag	60	960	0,99	2,7	25—30	60—79
	Zn	37	419	1,69	2,5	30—46	40—50
	Sn	35	231	1,88	1,8	5—5,2	8—9
	Cd	30	321	2,10	2,0	20—24	12—22
	Pb	18	327	2,28	1,5	4—4,2	—

Если обратиться к вопросу о перенапряжении для рассмотренного ряда металлов, то, к сожалению, какие-либо количественные данные по этому вопросу отсутствуют. Не говоря уже о том, что для некоторых из перечисленных металлов перенапряжение вообще никогда никем не измерялось (в частности, это относится к W, Ta и Mo и, повидимому, также и к металлам Pt-группы), даже в отношении тех металлов, для которых оно многократно измерялось, мы не располагаем в настоящее время вполне надежными данными. Тем не менее можно, как нам кажется, утверждать, что электролитическое выделение металлов из водных растворов их простых солей в общем облегчается в ряду металлов в том же порядке, в каком они расположены в табл. 3, т. е. в порядке уменьшения прочности их кристаллической решетки.

Действительно, осадки W, Ta, Mo, Os и Ir из водных растворов в чистом виде до настоящего времени, повидимому, никем выделены не были. В частности, тонкие слои металла, полученные рядом исследователей из различных электролитов и принимавшиеся ими за осадки W, при анализе оказались содержащими Fe, Ni или другие металлы²⁸. Платина может быть выделена на катоде из некоторых комплексных растворов, но не подлежит сомнению, что ее катодное выделение наиболее затруднено по сравнению со всеми другими металлами. В отношении остальных трех групп металлов можно с большей определенностью говорить о том, что перенапряжение для выделения металлов железной группы больше, чем для Cu, Ag и Au, а

для последних больше, чем для Zn, Cd, Sn, Pb и Hg. При этом при выделении ртути, как было неоднократно установлено, наблюдается только концентрационная поляризация⁸.

Повидимому, концентрационный характер носит также и поляризация, наблюдающаяся при осаждении Pb и Sn из растворов простых солей. Это означает, что химическая поляризация, определяемая скоростью электродного процесса для этих металлов, столь мала, что концентрационная поляризация ее перекрывает.

Наконец, последний вопрос, на котором небезынтересно остановиться, — это вопрос о связи перенапряжения для выделения водорода на данном металле с перенапряжением для выделения данного металла из раствора его соли.

Еще Кларк и Фрелих²⁹ обратили внимание на то обстоятельство, что между величиной перенапряжения для выделения данного металла из раствора его соли и перенапряжением для выделения водорода на данном металле существует определенная зависимость. Чем больше первая величина, тем меньше последняя.

Они приводят в своей работе следующую схему:

возрастает водородное перенапряжение

Pd, Pt, Ni, Co, Fe, Zn, Cu, Au, Hg

возрастает металлическое перенапряжение.

Приведенный ряд металлов по своему порядку, как нетрудно видеть, в общем совпадает с рядом металлов, приведенных в табл. 3, за исключением Cu и Au, которые поставлены авторами после Zn, в то время как, согласно табл. 3, они должны ему предшествовать. Однако в этом пункте со схемой авторов нельзя согласиться. Все имеющиеся данные указывают на то, что перенапряжение для выделения водорода на цинке больше, чем на меди. Перенапряжение же для выделения Cu больше перенапряжения для выделения Zn или во всяком случае не меньше его^{19, 20}.

Зависимость, отмеченная Кларком и Фрелихом, конечно, не является абсолютно строгой. Экспериментальная ее проверка обнаружит, бесспорно, и ряд отклонений от нее. Однако в общем она все же отражает существующую закономерность, которая должна иметь свое обоснование, в зависимости величин перенапряжения для выделения водорода на данном металле, с одной стороны, и для выделения самого металла — с другой, от одной и той же величины, характеризующей металл, именно от прочности его кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Le Blanc, Abhdlg. Dtsch. Buns. Ges., 1909—1910.
2. Kohlschuetter, Trans. Am. El. Soc., 45, 229, 1924.
3. Volmer Z. phys. Ch., 139, 597, 1928.
4. Volmer u. Esterman. Z. Physik, 7, 13, 1921.
5. Brandes, Z. phys. Ch. 142, 97, 1929.
6. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. phys. Ch., 150, 203, 1931.
7. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. phys. Ch., 157, 165, 1931.
8. Фольмер. Ж. физ. хим., 5, 319, 1934.
9. Erdey-Gruz. Z. phys. Ch., 172, 157, 1935.
10. Есин и Левин. Ж. физ. хим., 5, 1302, 1935.
11. Есин и Бсклемешева. Ж. физ. хим., 10, 145, 1937.
12. Есин и Лошкарёв. Ж. физ. хим., 13, 186, 1939.
13. Есин, Лошкарёв и Ситникова. Ж. общ. хим., 9, 1412, 1939.
14. Самарцев и Евстропьев. Ж. физ. хим., 5, 854, 1934; ДАН, 2, 478, 1935.
15. Есин и Антропов. Ж. общ. хим., 7, 2719, 1937.
16. Есин, Антропов и Левин. Ж. физ. хим., 9, 269, 1937.
17. Ваграмян. Ж. физ. хим., 13, 311, 1939.

18. Ройтер, Юза и Полуян. Ж. физ. хим., 13, 605, 1939.
 19. Ройтер, Юза и Полуян. Ж. физ. хим., 13, 805, 1939.
 20. Юза и Копыл. Ж. физ. хим., 14, 1074, 1940.
 21. Polani. J. Chem. Soc., 629, 1937; Усп. хим. 6, 833, 1937.
 22. Герни. Ионы в растворах, ОНТИ, 1939.
 23. Makishima. Z. El., 41, 697, 1935.
 24. Eiring, Glasstone u. Laidler, J. Chem. Physics, 7, 1053, 1939.
 25. См. Мюллер, Ж. физ. хим., 7, 380, 1936.
 26. Antropoff u. Stackelberg. Atlas der physik. und unorgan. Chemie. Berlin, 1929.
 27. Macnaughtan u. Hotherhall. Trans. Faraday Soc, 31, 1168, 1935.
 28. Lebrun, Galvano, 77, 24, 1938.
 29. Frölich u. Clark. Z. El., 31, 649, 1925.
-