

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ И НУЛЕВЫЕ ТОЧКИ

Л. И. Антропов (Новочеркасск)

В настоящей статье из большой области электрокристаллизации металлов * предполагается рассмотреть лишь результаты поляризационных измерений, проведенных при катодном выделении металлов из растворов простых солей, и сопоставить их с данными о токах обмена и величинами нулевых точек металлов.

I

Данные о поляризации, сопровождающей электровыделение металлов, не отличаются хорошей воспроизводимостью, тем не менее, они позволяют сопоставить металлы по величинам металлического перенапряжения (η_{Me}). Результаты работ, выполненных в первой четверти настоящего столетия, уже были суммированы в ряде источников^{2,3} и приводят к следующему расположению металлов по возрастанию величины η_{Me} :

Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Fe.

В 1925 г. Фрелих и Кларк⁴ разместили металлы по величине η_{Me} в следующем порядке:

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

Фольмер⁵ разбил металлы на две группы, отнеся к группе металлов с малым перенапряжением Hg и Pb, а также Zn, Cd, Cu, Ag, а к группе металлов с высоким перенапряжением — Fe, Ni, Co. Ряд Фольмера, таким образом, может быть изображен в следующем виде:

Hg, Pb < Zn, Cd, Cu, Ag < Fe, Co, Ni.

По Иоффе⁶, металлическое перенапряжение должно увеличиваться в ряду:

Pb, Cd, Sn, Zn, Ag, Cu, Au, Co, Ni, Fe, Cr, Pt.

Ваграмян⁷ приводит данные, из которых следует, что затруднения при катодном выделении металлов возрастают в таком порядке:

Ag, Cu, Co, Fe, Ni.

Пьонтелли⁸ нашел, что порядок расположения металлов по величине поляризации может несколько изменяться в зависимости от состава раствора и температуры (см. табл. 1).

Величина η_{Me} уменьшается с температурой и зависит от природы аниона; она оказывается наибольшей в перхлоратных и наименьшей в хлоридных растворах.

Все перечисленные опытные результаты, а также ряд других данных⁹⁻¹⁴ позволяют расположить металлы по возрастанию металлического перенапряжения в следующем порядке (ряд I):

Hg, Ag, Pb, Ti, Cd, Bi, Sn, Cu, Zn, Co, Ni, Fe.

(I)

* Феноменология процессов электрокристаллизации и основные теории металлического перенапряжения рассмотрены довольно подробно в недавнем обзоре Финчера¹.

ТАБЛИЦА 1

Темпе- ратура в °С	Анион	Порядок расположения металлов по величине η_{Me}
25	Cl ⁻	Cd, Bi, Zn, Ni
25	NH ₄ SO ₄ ⁻	Pb, Tl, Cu, Ag, Cd, Zn, Ni
25	ClO ₄ ⁻	Tl, Pb, Ag, Bi, Cu, Cd
50	Cl ⁻	Cd, Zn, Bi, Ni
50	NH ₄ SO ₄ ⁻	Tl, Ag, Cd, Ni
50	ClO ₄ ⁻	Tl, Pb, Cd, Ag

$\eta_{Me} \longrightarrow$

В ряду I приведены лишь те металлы, для которых имеются опытные данные, полученные несколькими различными авторами. В него не вошли металлы, о положении которых в ряду перенапряжения можно судить лишь на основе косвенных данных или предположений (например, металлы платиновой группы и рассеянные металлы). Порядок расположения металлов может изменяться в зависимости от конкретных условий, при которых проводится их катодное осаждение, но общая закономерность, даваемая рядом I, в большинстве случаев сохраняется неизменной.

II

Зависимость перенапряжения от природы металла, отражаемая рядом I, до сих пор еще не получила теоретического истолкования.

В свое время широкое распространение имела точка зрения, высказанная Лебланом и другими авторами, согласно которой поляризация при катодном выделении металлов связана с необходимостью дегидратации металлических ионов. В соответствии с этим величина поляризации должна быть тем больше, чем выше энергия гидратации. В дальнейшем было учтено, что в процессе разряда металлического иона затрачивается энергия, составляющая не всю, а лишь некоторую долю от теплоты гидратации и выигрывается часть энергии связи атома с металлом¹⁵⁻¹⁷. Энергия активации, а следовательно, и поляризации, должны расти поэтому при увеличении разности между энергией гидратации иона (H) и энергией его связи с кристаллической решеткой (I).

Недостаточность этих представлений для объяснения зависимости перенапряжения от природы металла была уже отмечена Иоффе⁶, который показал, что энергии гидратации примерно одинаковы у ионов с высоким и с низким металлическим перенапряжением. Наиболее наглядно это можно проиллюстрировать на примере Cd и Fe¹⁸. У этих металлов, занимающих весьма различное положение в ряду I, величины H и I и их разности почти одинаковы, а именно: $H_{Cd^{2+}} = 476$ ккал/г-ион; $I_{Cd^{2+}} = 432$ ккал/г-ион; $(H - I)_{Cd^{2+}} = 44$ ккал/г-ион; $H_{Fe^{2+}} = 467$ ккал/г-ион; $I_{Fe^{2+}} = 430$ ккал/г-ион; $(H - I)_{Fe^{2+}} = 37$ ккал/г-ион. Кроме того, несостоятельность указанных взглядов следует и из более общих соображений. Известно, что соотношение между H и I определяет величину нормального потенциала, т. е. положение металла в ряду напряжений. В случае правильности изложенных выше представлений должна была бы существовать определенная закономерная связь между рядом нормальных потенциалов (ε^0) и рядом металлического перенапряжения; в действительности такой связи нет.

Необходимо, однако, иметь в виду, что электровыделение металлов представляет собой кинетический процесс, приложение к которому термодинамических положений, относящихся к равновесному состоянию, может быть проведено лишь с известными ограничениями. Так, если считать, что все процессы катодного осаждения металлов являются аналогичными, то к ним можно было бы применить принцип соответствия

между тепловыми эффектами и энергиями активации в ряду подобных реакций, на котором, собственно, и основаны приведенные выше рассуждения. В действительности, перенапряжение при выделении металлов должно определяться, повидимому, не столько величинами энергий гидратации ионов, сколько характером связи между ионом металла и частицами, окружающими его в водном растворе. Особое значение приобретает при этом специфика соответствующих электронных конфигураций.

На роль электронной структуры ионов металла и его атомов в явлениях перенапряжения указывали многие авторы^{8,19,20}. Отмечалось, в частности, что особое положение металлов железной группы обусловлено незавершенностью *d*-уровней. На первый план выдвигались при этом затруднения, связанные с построением кристаллической решетки; указывалось также на возможность получения металлов железной группы в особом состоянии с повышенным запасом энергии. Подобные взгляды противостоят существованию значительной зависимости перенапряжения от температуры, наблюдающейся при катодном выделении никеля и других металлов железной группы²¹, а также параллелизму в величинах перенапряжения, обнаруживаемому при выделении металлов на твердых и ртутном катодах.

В известной мере указанные недостатки устранены в работах Лайонса²², который при рассмотрении процессов катодного осаждения металлов использовал представления Таубе²³ о природе комплексообразования. Процесс осаждения металла на катоде совершается, по мысли Лайонса, следующим образом. Первой стадией является диссоциация комплекса с освобождением связей, расходовавшихся ранее на одну или несколько координационных групп, потерянных в результате диссоциации. Такой диссоциированный комплекс адсорбируется на металле за счет связей, ставших вакантными, причем в акте адсорбции участвуют координационные группы (молекулы воды, аммиака и т. д. или какие-либо анионы), уже находившиеся на его поверхности*. Затем идет перестройка адсорбированного комплекса с потерей одной из координационных групп и приобретением центральным ионом электронной конфигурации, наиболее близкой к характерной для металлического состояния. Завершающей стадией является переход необходимого числа электронов с металла на центральный ион и потеря последних всех или большинства координационных групп. Перенапряжение при катодном осаждении металлов должно зависеть от характера электронной структуры металлического иона, участвующего в электродной реакции. Если комплекс образован с участием электронов, находящихся на внутренних орбитах, что обеспечивает создание наиболее прочных связей, то его диссоциация и разряд протекают с большими трудностями или вообще невозможны. К числу таких «внутренне-орбитальных» комплексов Лайонс относит все соединения (в том числе и аквокомплексы) Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, катодное выделение которых из водных растворов он считает неосуществимым. Сюда же относятся большинство комплексов Cr, Mo и W, а также цианистые комплексы Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и некоторые другие. При образовании комплексов за счет электронов внешних орбит, прочность связей оказывается меньшей и катодное выделение металлов становится возможным. К таким «внешне-орбитальным» комплексам Лайонс причисляет акво- и хлорокомплексы Mn, Fe^{II}, Co^{II}, Ni, Cu^{II}, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Pb, Sn и ряд других. Повышенная поляризация при выделении металлов железной группы связывается с тем, что электронная конфигурация промежуточного триакокомплекса существенно отличается от электронной структуры, соответствующей металлическому состоянию, и ее перестройка требует дополнительной энергии активации, хотя электровы-

* Описанный процесс можно представить и как адсорбцию недиссоциированного комплекса, причем одна из координационных групп служит мостиком, соединяющим комплекс и металл электрода.

деление этих металлов происходит из тетрааquoкомплексов, имеющих внешне-орбитальную структуру. Напротив, в случае Cu и Zn, которые из водных растворов их простых солей выделяются без заметной поляризации, электронная структура промежуточных внешне-орбитальных комплексов близка к металлической и не требует затрат энергии на ее изменение. В случае электровосстановления ионов металлов, существующих в растворе в различных степенях окисления, те стадии электродной реакции, которые связаны со значительными электронными перегруппировками, протекают необратимо или оказываются полностью заторможенными. Так, например, восстановление феррицианида до ферроцианида идет легко, так как в обоих комплексах связи образуются с участием электронов внутренних орбит и при переходе от Fe^{III} к Fe^{II} не происходит электронной перегруппировки. В то же время дальнейшего восстановления Fe^{II} до металла из цианистого комплекса осуществить не удастся вследствие значительного отличия его электронного строения от электронной структуры металлического железа. Напротив, в системе $\text{Sn}^{\text{IV}} \cdot |\text{Sn}^{\text{II}}| \text{Sn}$ стадия $\text{Sn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{II}}$ вследствие структурных различий протекает необратимо, а стадия $\text{Sn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Sn}$ совершается без заметного торможения. Лайонс полагает, что высокая температурная зависимость металлического перенапряжения указывает на замедленное протекание химической, а не электрохимической стадии при катодном выделении металла. Такой химической стадией он считает диссоциацию комплекса с образованием промежуточного активного продукта с меньшим координационным числом. Активирующее действие анионов, в частности галоидов, Лайонс связывает с образованием смешанных комплексов, например хлорааquoкомплексов, в которых за счет транс-влияния происходит ослабление энергии взаимодействия молекул воды с металлическим ионом. Подобные комплексы восстанавливаются легче не только катодно, но также и молекулярным и атомарным водородом²². Возможно, кроме того, что галоидный мостик между металлом и комплексом облегчает переход электронов с катода на центральный ион.

Лайонсу удалось, таким образом, на основе учета электронного строения металлических ионов в растворе дать объяснение делению металлов на различные группы по характеру их электрохимического поведения⁸, в частности по величинам металлического перенапряжения, а также истолковать активирующее действие анионов. Очевидно, что особенности строения ионов в растворе должны играть существенную роль в электрохимических реакциях и их необходимо учитывать при построении теории электродных процессов*. В то же время, вследствие отсутствия надежных сведений о структуре многих комплексных ионов, в том числе и ааquoкомплексов, некоторые из положений Лайонса остаются в значительной степени гипотетическими. В ряде случаев теория Лайонса находится в противоречии с опытными данными. Так, например, хотя металлы платиновой группы дают внутренне-орбитальные комплексы и по представлениям Лайонса не должны были бы выделяться на катоде, их осаждение сравнительно легко осуществляется из различных комплексов**. Лайонс объясняет это большой величиной теплоты сублимации Pt (112,0 ккал/г-атом), т. е. значительной устойчивостью металлического состояния, что должно облегчать разряд металлических ионов (здесь автор отходит от модельно-кинетического метода рассмотрения перенапряжения). Следует

* Особое значение этот вопрос приобретает в связи с полученным недавно экспериментальным доказательством прямого участия комплексных ионов, в том числе и отрицательно заряженных, в катодном образовании металла²⁴.

** Лайонс предполагает, что выделение Pt происходит из тетрахлорплатината, а не из гексахлорплатината, так как первый комплекс диссоциирует легче и образует промежуточный активный продукт с уменьшенным содержанием хлорида. Однако, если судить по величинам энергий²⁵ активации реакций обмена между аналогичными бромидными комплексами платины и аддендом (4—10 ккал/г-моль для $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ и 17 ккал/г-моль для $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$), соотношение должно быть обратным.

заметить, однако, что хотя у Mo и W (которые, так же как и металлы Pt-группы, образуют комплексы с участием электронов, находящихся на внутренних орбитах) теплоты сублимации значительно выше²⁵ (159,7 ккал/г-атом у Mo и 211,6 ккал/г-атом у W), их до сих пор не удалось выделить из водных растворов и Лайонс считает это вообще невозможным. Далее, с позиций Лайонса, оказываются необъяснимыми, по крайней мере без дополнительных допущений, факт активирования галогидными ионами разряда водородных ионов и характер зависимости этого эффекта от природы и потенциала электрода. Теория Лайонса, как это отмечает и сам автор, не учитывает влияния двойного электрического слоя на кинетику электрохимического выделения металлов.

Неоднократно высказывалось предположение о том, что металлическое перенапряжение является производным от перенапряжения водорода (η_H) на данном металле²⁶. В общем виде эта мысль была сформулирована Фрелихом и Кларком⁴, которые обратили внимание на примерно обратное расположение металлов по величине η_{Me} и η_H . Эта же идея использовалась многими авторами²⁷ при истолковании особенно высокого металлического перенапряжения, характерного для металлов железной группы, в частности для никеля^{28, 29}. Предполагалось, что водород, выделяющийся наряду с металлом, тормозит его осаждение. Тормозящий эффект водорода связывался с возможностью действия его в качестве отрицательного катализатора, с созданием водородной пленки на поверхности металла, с образованием гидридов и т. д. Водород, действительно, играет здесь некоторую роль, однако его влияния не наблюдается при осаждении ряда других металлов (Zn, Cd), хотя выделяется здесь водорода не меньше, чем при электроосаждении металлов железной группы.

Появление поляризации при электроосаждении металлов приписывается многими авторами кристаллизационным затруднениям³⁰⁻³³, замедленности образования зародышей кристаллов, их дальнейшего роста, доставки вещества к участкам роста и т. д. Эти факторы играют заметную роль в процессе электровыделения металлов и во многом определяют структуру катодных осадков. Они, однако, не могут служить основой расположения металлов в ряду I, так как последний сохраняется почти без изменения и в том случае, если выделение металлов происходит на разбавленных амальгамных электродах, где не наблюдается образования определенной кристаллической решетки. Так как при выделении металлов на разбавленных амальгамах пассивационные явления оказываются значительно менее выраженными, чем при выделении металлов на соответствующих твердых поверхностях, то основой ряда I не может служить различная способность металлов к пассивации. Кроме того, необходимо иметь в виду, что некоторые металлы, выделяющиеся практически без перенапряжения — свинец, серебро, — столь же легко пассивируются, как и железо или никель, при выделении которых наблюдается значительная поляризация.

Иоффе⁶ предположил, что величина металлического перенапряжения находится в определенной зависимости от так называемого коэффициента связи, характеризующего скорость возрастания потенциальной энергии при удалении атома из его равновесного состояния в кристаллической решетке металла. Действительно, металлическое перенапряжение растет примерно параллельно с увеличением коэффициента связи, хотя положение многих элементов в ряду Иоффе не отвечает данным современных поляризационных измерений. Помимо того, эта гипотеза, физически не вполне ясная, не согласуется с результатами поляризационных измерений, проведенных с разбавленными амальгамами, и не учитывает влияния состава раствора на величину металлического перенапряжения.

Современная теория электрокристаллизации^{7, 34, 35} учитывает кристаллохимические, пассивационные и гидродинамические факторы. На ее основе удастся дать истолкование многим опытным закономерностям, ус-

тановленным главным образом для металлов, выделение которых не сопровождается заметной поляризацией, а именно: изменению структуры катодных осадков при изменении режима перемешивания раствора, зависимости образования и роста кристаллов от условий электролиза, изменению потенциала со временем и т. д. Однако в рамках этой теории не ставился вопрос о связи между природой металла и величиной перенапряжения, сопровождающей его электролитическое выделение из водных растворов простых солей.

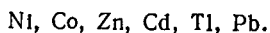
III

Для уяснения природы металлического перенапряжения существенное значение имеют данные о кинетике обмена ионами между металлом и раствором в состоянии равновесия. Токи обмена (i_0), характеризующие интенсивность этого обмена, определены различными методами для многих металлов и их разбавленных амальгам. Численные значения токов обмена, полученные различными авторами, не вполне совпадают, однако порядок расположения металлов по величине i_0 оказывается примерно одним и тем же.

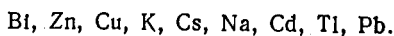
Ройтер и его сотрудники³⁸⁻³⁹, изучая поляризацию при электроосаждении и растворении Cu, Zn, Fe и Ni, установили, что у первых двух металлов скорость обмена приблизительно от 10^3 до 10^4 раз больше, чем у двух последних.

Плесков и Миллер^{39, 40} нашли, что скорость обмена ионами между разбавленными амальгамами Pb, Bi и Zn и растворами солей этих металлов возрастает (в пересчете на амальгамы равного атомарного состава) в следующем порядке: $Zn < Bi < Pb$.

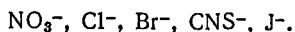
Из работы Рандлеса⁴¹ следует, что ток обмена между амальгамами и соответствующими растворами увеличивается в ряду:



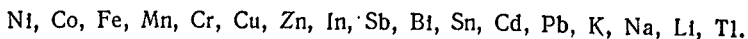
В более позднем исследовании Рандлеса и Сомертона⁴² приводятся количественные данные о токах обмена. Установлено, что по величинам i_0 металлы образуют следующий ряд:



Те же авторы нашли, что токи обмена зависят от состава раствора и увеличиваются по мере повышения поверхностной активности аниона:

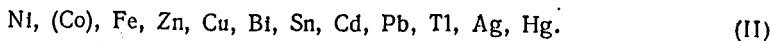


Эти данные согласуются с результатами, полученными Гейровским⁴³⁻⁴⁵ при исследовании степени обратимости течения ряда простых электрохимических реакций на капельном ртутном электроде. По Гейровскому, обратимость растет в следующем ряду металлов:



Обратимость увеличивается при введении в раствор ионов Cl^- и Br^- . Увеличение токов обмена при повышении поверхностной активности анионов было констатиrowано и в ряде других случаев, например при разряде и ионизации водорода⁴⁶ на платине, при перезарядке ионов железа⁴⁷ на платиновом электроде и т. д.

Если сопоставить данные о токах обмена, полученные разными авторами для различных металлов, и учесть, что обмен ионами в случае серебра^{48, 49} и ртути^{50, 51} проходит с очень большой скоростью, то можно составить следующий ряд (ряд II)*:



* Здесь оставлены только те металлы, для которых известно их положение в ряду I.

Нетрудно заметить, что ряд II, построенный по увеличению токов обмена, представляет собой обращение ряда I, построенного по увеличению металлического перенапряжения. Это, конечно, является естественным, поскольку известно, что с увеличением тока обмена наложение внешнего поляризующего тока заданной силы будет приводить к меньшему смещению равновесного состояния и, следовательно, к меньшей поляризации⁵².

Однако это не дает еще объяснения ряда I, поскольку зависимость величины токов обмена от природы металла (ряд II) также нуждается в теоретическом истолковании. Можно лишь сказать, что из сопоставления I и II рядов следует несостоятельность теорий, связывающих возникновение перенапряжения с местным подщелачиванием раствора, с образованием основных солей и гидратов окислов и т. д., так как в условиях равновесия, к которым относятся данные по токам обмена, все эти явления исключены. Очевидно, следует искать одну общую причину, обуславливающую расположение металлов в ряду металлического перенапряжения (ряд I) и в ряду токов обмена (ряд II).

IV

Многие электрохимические закономерности проявляются отчетливее, если учитывать потенциал нулевого заряда металла и использовать φ -шкалу потенциалов⁵³, в которой за основу принята его нулевая точка.

В этой шкале, специфической для каждого данного металла, потенциал φ , отвечающий выбранному состоянию системы металл — раствор, будет определяться разностью $\varepsilon - \varepsilon_{q=0}$, где ε — заданный потенциал системы, а $\varepsilon_{q=0}$ — потенциал нулевого заряда металла, выраженные по водородной шкале.

Если металл находится в равновесии с раствором, содержащим его ионы с активностью, равной единице, то величина $\varphi^0 = \varepsilon^0 - \varepsilon_{q=0}$ будет представлять собой нормальный потенциал данного металла, выраженный в шкале нулевых точек.

Потенциал нулевого заряда, как известно, соответствует незаряженной поверхности металла. Величина φ^0 будет поэтому характеризовать заряд металла по отношению к раствору. Так как потенциалы металлов изменяются незначительно при изменении концентрации раствора и плотности тока, то знак заряда металла, определяемый знаком φ^0 , будет сохраняться неизменным даже при довольно заметном изменении условий, в которых находится система металл — раствор, поэтому в дальнейшем всюду будет использован потенциал φ^0 .

Для определения величины φ^0 , кроме нормальных потенциалов, известных с большой точностью почти для всех металлов, необходимо знание нулевых точек. Сейчас, главным образом благодаря работам школы Фрумкина, величины $\varepsilon_{q=0}$ найдены для многих металлов⁵². Фрумкиным, кроме того, при развитии теории электролитического потенциала было указано также на простую связь, которая должна существовать между разностью нулевых точек и контактными потенциалами двух металлов⁵⁴.

Эта идея была развита Васениным⁵⁵, который дал расчетное уравнение, позволяющее вычислять значения $\varepsilon_{q=0}$ по соответствующим работам выхода электронов ψ :

$$\varepsilon_{q=0} = -4,25 + 0,80 \psi.$$

Перед проведением расчета, необходимого для настоящей работы, была построена, с целью уточнения этого уравнения, графическая зависимость между опытными значениями потенциалов нулевого заряда и работами выхода электронов с использованием новых экспериментальных данных⁵⁶. При этом, помимо значений величин $\varepsilon_{q=0}$, относящихся к водным растворам, были привлечены результаты электрокапиллярных измерений в расплавах. Совмещение этих двух рядов опытных данных про-

ТАБЛИЦА 2

Металл	Характеристика	Ni	Fe	Co	Zn	Cu	Bi	Sn	Cd	Pb	Tl	Ag	Hg
		5,03	4,77	4,20	4,25 (3,74) -0,63	4,80	(4,62)	4,40	4,10	4,02	3,68	4,73	4,53
ψ , eV		0,00	-0,37	--		-0,04	-0,40	-0,34	-0,74	-0,66	-0,76	-0,05	-0,21
$\varepsilon_{q=0}$ (оп.), V		0,21	-0,44	-0,51	-0,46 (-0,90)	0,01	-0,15	-0,34	-0,9	-0,69	-0,8	-0,05	-0,22
$\varepsilon_{q=0}$ (расч.), V		-0,23	-0,44	-0,27	-0,13	0,34	0,20	-0,14	-0,40	-0,13	-0,34	-0,799	0,798
ψ^0 (оп.), V		-0,23	-0,07	--	-0,31	0,22	0,60	0,20	0,34	0,56	0,42	0,80	1,00
φ^0 (расч.), V		-0,44	-0,44	0,24		0,33	0,35	0,20	0,20	0,54	0,57	0,80	1,00

ведено в предположении⁵⁷, что для ртути, сохраняющей во всех опытах свое жидкое состояние, потенциал нулевого заряда одинаков в водных растворах и в расплавленных солях * и составляет $-0,21$ V по водородной шкале **. При указанном предположении данные, полученные в водных и в расплавленных средах, оказываются весьма близкими, что позволяет воспользоваться величинами $\varepsilon_{q=0}$, измеренными в расплавах солей, в тех случаях, когда они неизвестны для водных растворов.

Построенный график $\varepsilon_{q=0} - \psi$ приводит к уравнению, совпадающему по виду с уравнением Васенина, но отличающемуся от него численными значениями постоянных:

$$\varepsilon_{q=0} = -4,21 + 0,88 \psi.$$

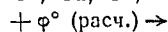
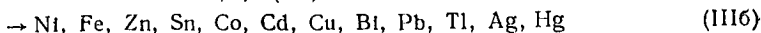
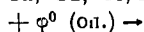
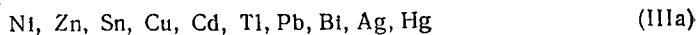
Сходимость расчетных и известных опытных величин $\varepsilon_{q=0}$ оказывается несколько лучшей, чем при использовании исходного уравнения Васенина. В табл. 2 проведено сопоставление опытных и расчетных величин $\varepsilon_{q=0}$ для металлов ***, образующих ряды I и II; в ней же указаны использованные значения работ выхода и нормальные потенциалы металлов, а также приведены величины φ^0 .

Из табл. 2 следует, что расположение металлов в рядах I и II не связано непосредственно с работами выхода электронов или с нулевыми точками металлов и их нормальными потенциалами. В то же время если расположить металлы в порядке возрастания положительного значения φ^0 , т. е. в порядке увеличения их нормальных потенциалов, выраженных в системе нулевых точек, то получаются следующие ряды:

* Это предположение справедливо, если можно пренебречь влиянием диполей воды на соотношение между $\varepsilon_{q=0}$ и ψ .

** По последним данным⁵⁸ величина составляет $-0,19$ V; учет этого значения, не изменяя существенно величины пересчитанных из результатов электрокапиллярных измерений в расплавах, приводит в ряде случаев к более близкому совпадению указанных величин с данными, относящимися к водным растворам.

*** Металлы расположены в табл. 2 в порядке их следования в ряду I.



Ряды IIIa и IIIб очень близки к ряду II и отличаются от него лишь расположением отдельных металлов. Если учесть, что для некоторых из металлов еще нет достаточно надежных опытных или расчетных значений величины $\varepsilon_q = 0$, и выбрать из рядов IIIa и IIIб наиболее достоверные величины, то сходимость III и II рядов будет более полной. Необходимо, однако, иметь в виду, что расхождение между рядами, построенными по величинам i_0 и φ^0 , может быть связано не только с возможными ошибками в определении отдельных величин $\varepsilon_q = 0$, но и с другими причинами, часть из которых будет рассмотрена ниже.

V

Совпадение ряда металлов, расположенных в порядке возрастания положительных значений φ^0 , с рядом II, обратным ряду I, позволяет дать истолкование закономерному изменению величин перенапряжения и токов

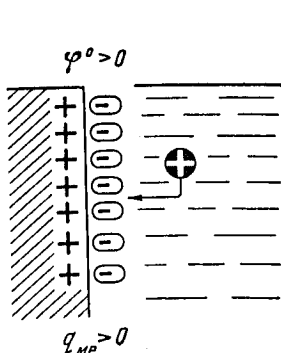


Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя на границе металл — раствор при $\varphi^0 > 0$

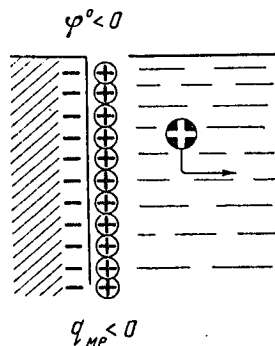


Рис. 2. Схема строения двойного электрического слоя на границе металл — раствор при $\varphi^0 < 0$

обмена при переходе от одного металла к другому на основе электрохимических свойств этих металлов. Действительно изменению знака φ^0 соответствует определенная перестройка двойного электрического слоя на границе металл — раствор. Строение двойного слоя при $\varphi^0 > 0$ схематически изображено на рис. 1: металл заряжен положительно, около его поверхности со стороны раствора концентрируются отрицательно заряженные ионы. Создание анионной сетки облегчает разряд металлических ионов и ионизацию атомов металла, подобно тому, как положительно заряженная сетка триода действует ускоряюще на электроны, испускаемые катодом. При $\varphi^0 < 0$ металл заряжен отрицательно (рис. 2) и к нему со стороны раствора будут притянуты положительные ионы, в том числе и посторонние катионы, не участвующие непосредственно в электродной реакции.

Создание катионного слоя будет затруднять ионизацию и разряд металлических ионов. При $\varphi^0 = 0$ не должно проявляться ни активирующее действие анионов, ни тормозящее действие катионов. Только в этом случае металлическое перенапряжение должно будет определяться величиной энергии гидратации ионов и прочностью их связи с кристаллической решеткой соответствующего металла.

Изменение перенапряжения при переходе от отрицательных значений φ^0 к положительным может достигать, повидимому, значительной величины. Активирующий эффект анионов был экспериментально установлен

при электролитическом выделении водорода *. По данным Колотыркина и его сотрудников^{63, 64}, изучавших катодное выделение водорода на металлах, нулевые точки которых лежат в области водородного перенапряжения, спад перенапряжения при переходе через нулевую точку к положительно заряженной поверхности катода достигает 0,2 — 0,4 V. Если величина деполяризующего эффекта анионов сохраняется примерно такой же при разряде металлических ионов, то этим эффектом объяснить можно почти все различие величин перенапряжения металлов, занимающих крайние места в ряду I. Очевидно, что облегчение ионизации и разряда металлических ионов, вызванное увеличением положительного значения φ^0 , будет приводить к соответствующему возрастанию токов обмена, что и обуславливает совпадение рядов II и III. Роль величины φ^0 проявляется и в других, более частных, особенностях процесса электрокристаллизации⁶⁵. Так, при повышении капиллярной активности анионов их поверхностная концентрация, а следовательно, и активирующее действие на процессы ионизации и разряда металлических ионов, должны возрастать. Это объясняет установленное на опыте уменьшение металлического перенапряжения и увеличение токов обмена с ростом поверхностной активности анионов. С увеличением положительного значения φ^0 , энергия активации разряда уменьшается и на первый план выступают энергетические затруднения, возникающие при построении кристаллической решетки. Поэтому у металлов, расположенных в правой части ряда III (положительные значения φ^0), с наибольшей полнотой должны проявляться все те закономерности, наблюдаемые при образовании электролитических осадков, которые связаны с созданием зародышей новой фазы, с их развитием, с доставкой вещества к участкам роста, с пассивационными явлениями, осложняющими нормальное развитие кристаллов, и т. д. Именно на примере этих металлов — серебра, свинца, кадмия и некоторых других — и были выяснены главнейшие черты процесса катодного осаждения металлов, послужившие основой современной теории электрокристаллизации^{34, 35}. Напротив, при выделении металлов, расположенных в левой части ряда III, где $\varphi^0 < 0$ и где активационный эффект адсорбированных анионов отсутствует и может проявляться тормозящее действие посторонних катионов, энергетические различия отдельных участков образующегося катодного осадка оказываются несущественными по сравнению с энергией, необходимой для разряда ионов. Влияние кристаллохимических, гидродинамических и некоторых других факторов здесь ничтожно мало и почти не сказывается на структуре осадков.

В результате этого электролитического выделение металлов, у которых $\varphi^0 < 0$, происходит равномерно по всей поверхности и образуются мелкокристаллические осадки; появления дендритов здесь обычно не наблюдается, и структура подслоя почти не оказывает влияния на дальнейшее формирование осадка. Напротив, осаждение металлов, у которых $\varphi^0 > 0$, происходит преимущественно на уже возникших зародышах и образуются грубокристаллические осадки; здесь рост отдельных зародышей приводит к появлению дендритов и структура осадка даже в весьма толстых слоях воспроизводит структуру катодной основы.

Таким образом, теория металлического перенапряжения, учитывающая

* Следует заметить, что активирующее действие анионов на процессы ионизации и разряда положительных ионов установлено в настоящее время не только для случая выделения и растворения водорода. Так, Лошкаревым⁶⁹ было обнаружено, что введение хлоридов снимает тормозящий эффект органических добавок при выделении ионов меди на ртутном катоде и облегчает их разряд. Подобное же явление наблюдалось Мартиросяном и Крюковой⁶⁰. Точно так же имеется много фактов, указывающих на тормозящее влияние посторонних катионов на ионизацию и разряд металлических ионов. Можно указать, например, на замедление обмена ионами между амальгамами цинка и висмута и растворами солей этих металлов^{39, 40, 61} и на повышение металлического перенапряжения при введении поверхностно-активных катионов⁶².

роль нулевой точки металла в процессах разряда металлических ионов и ионизации атомов металла, не только не противоречит современной теории электрокристаллизации, а напротив, в сочетании с последней позволяет дать удовлетворительное истолкование многих опытных закономерностей, установленных при изучении процессов электролитического выделения металлов.

Естественно, однако, что все многообразие процессов катодного осаждения металлов не может определяться только знаком и величиной заряда металла по отношению к раствору, количественной характеристикой которых является величина φ^0 . Приведенные выше опытные данные и теоретические соображения только подчеркивают роль потенциала нулевого заряда, которому при изучении процессов электрокристаллизации уделялось недостаточное внимание и который, наряду с другими факторами, должен учитываться как при построении теории электролитического осаждения металлов, так и при разработке условий практического осуществления этого процесса.

Очевидно, в реальных условиях электроосаждения металлов влияние положения нулевой точки металла может маскироваться и осложняться влиянием различных процессов, накладывающихся на основную электродную реакцию. Это может приводить к расхождению между положением данного металла в рядах перенапряжения, токов обмена и φ^0 -потенциалов. Одним из таких процессов, играющим особую роль при электровыделении металлов железной группы, является разряд водородных ионов. Так как на этих металлах рекомбинация водородных атомов протекает с малой скоростью, то атомы водорода не успевают покидать поверхности катода и в значительных количествах внедряются в катодный осадок. Включение водорода в катодный осадок приводит к искажению кристаллической решетки, и выделение следующих порций металла идет на чужеродной поверхности с меньшим выигрышем энергии, чем это отвечает нормальной энергии связи I . Разряд и ионизация могут в этом случае быть затруднены также в связи с образованием дипольных моментов MeH , положительные полюсы которых обращены в сторону раствора и действуют подобно катионной сетке. Включение водорода, наряду с электроотрицательностью величины φ^0 , является наиболее вероятной причиной высокого металлического перенапряжения при катодном осаждении Fe , Ni , Co . Различное положение Co в рядах III и II связано, повидимому, с тормозящим эффектом включенного в осадок водорода. Сочетание этого тормозящего эффекта с активирующим действием адсорбированных анионов, на существование которых указывает значение φ^0 для Co , обуславливает его промежуточное положение в ряду перенапряжения.

Весьма существенным является также и то, что поверхностно-активные анионы не всегда оказывают активирующее действие на суммарную электродную реакцию*. При известных условиях они могут приводить к торможению электродного процесса. Так, известно, что некоторые анионы, увеличивая ток обмена между атомами водорода, адсорбированными платиной, и ионами водорода в растворе, в то же время уменьшают скорость суммарной реакции ионизации водорода⁶⁷⁻⁶⁹. Это тормозящее действие увеличивается в ряду: Cl^- , Br^- , I^- , причем раньше всего оно проявляется при введении иодидов; бромиды вызывают торможение при более положительных потенциалах, а присутствие хлоридов сказывается лишь при потенциалах, далеких от области водородной обкладки Pt -электрода. Установлено также, что растворение железа в кислотах совершается значительно медленнее и с большей анодной поляризацией, если в растворе присутствуют галоидные ионы⁷⁰⁻⁷³; особенно заметное влияние оказывают ионы

* Вопросы кинетики электрохимических реакций, протекающих при участии анионов, с исчерпывающей полнотой освещены в докладе Фрумкина⁶⁶. Здесь эти вопросы затрагиваются лишь в той мере, в какой они имеют отношение к проблеме металлического перенапряжения.

иода. Было высказано предположение^{67, 68}, что пассивирующее действие связано не с самими галоидными ионами, а с продуктами их разряда, т. е. с соответствующими галогенами. Это предположение имеет известное основание в частном случае торможения процесса анодного растворения водорода, однако при пассивировании железа в кислотах под действием галоидных ионов, устанавливающийся стационарный потенциал не может обеспечить их разряда с образованием элементарных галогенов. Точно так же нельзя ожидать образования иода или брома, а тем более хлора при катодной поляризации свинцового электрода в кислых растворах. Между тем, в этих условиях тормозящее действие галогенидов проявляется вполне отчетливо, и потенциал выделения водорода на положительно заряженной поверхности свинца с течением времени смещается постоянно в сторону более отрицательных значений⁷⁴. Эти наблюдения, а также ряд других опытных фактов, приводят к заключению, что причина тормозящего действия анионов, в первую очередь анионов галоидоводородных кислот, лежит в образовании поверхностных соединений между металлом и галоидными ионами. Судя по имеющимся литературным данным, поверхностные хлориды не являются достаточно стойкими, и попытки их обнаружения и идентификации путем электронографических исследований окончились неудачей: на поверхности железа в концентрированной соляной кислоте были обнаружены лишь окислы⁷⁵. В то же время изменения поверхности металла, в частности железа, вызванные действием анионов, сохраняются в течение конечного времени. Так, было установлено, что адсорбция катионов на железе, погруженном в серную кислоту, идет более интенсивно, если железо было предварительно обработано в соляной кислоте и промыто в проточной воде⁷⁶. Можно думать поэтому, что в присутствии галоидных и, возможно, некоторых других анионов изменения состояния металлической поверхности вызваны не только непосредственным образованием поверхностных галогенидов, но и изменениями условий окисления поверхности металла в результате адсорбции анионов. Независимо от того, сами ли поверхностные соединения металла — анион или индуцированные ими поверхностные окислы — вызывают торможение, наблюдающемуся при этом явления не могут быть сведены к механическому пассивированию. Пассивирующее действие анионов, способных не только адсорбироваться на металле, но и давать с ним поверхностные химические соединения, может быть связано с насыщением активных точек, либо с электрохимической защитой, подобной той, которая проявляется при сорбции кислорода на платине⁷⁷. Действительно, так же как и при действии кислорода, пассивация некоторых металлов, например железа, достигается уже при закрытии сравнительно небольшой доли поверхности — порядка 5—20%⁷⁸. Аналогия между действием кислорода и анионов простирается и дальше, так как в обоих случаях образование поверхностных соединений вызывает уменьшение емкости двойного слоя и смещение нулевой точки металла в положительную сторону⁷⁹. Это должно облегчать адсорбцию катионов, не только обладающих большой поверхностной активностью вроде тетрааммонных аммония, что неоднократно отмечалось в литературе, но и любых катионов, находящихся в растворе, в том числе и ионов водорода. В согласии с изложенными выше соображениями о роли величины φ^0 в процессах электрокристаллизации металлов, такая перестройка двойного слоя должна затруднять ионизацию и разряд металлических ионов, т. е. приводить к снижению токов обмена, к повышению металлического перенапряжения и пассивации металлов.

Иными словами, если адсорбция анионов и условия, обеспечивающие ее протекание, приводят к уменьшению химической поляризации при осаждении и растворении металлов, то более глубокое взаимодействие анионов с поверхностью металлов может вызвать увеличение металлического перенапряжения. В реальном случае на одном и том же металле имеются, вероятно, участки, отличающиеся по характеру связи между

атомами металла и анионами, и анионы могут проявлять как активирующее, так и тормозящее действие; в зависимости от конкретных условий может преобладать какой-либо один из этих эффектов. Неоднородность поверхности в указанном выше смысле должна оказывать известное влияние и на характер катодных отложений металла.

Тормозящее действие анионов на разряд металлических ионов может проявиться и в том случае, когда нет условий для образования поверхностных соединений и связь между металлом и анионом имеет чисто адсорбционный характер. При концентрациях анионов, близких к адсорбционному насыщению, пространственные затруднения могут играть большую роль, чем ускоряющее действие электрического поля, созданного адсорбированными анионами. Наиболее вероятен подобный эффект при введении в раствор анионов, обладающих большими размерами и значительной поверхностной активностью. В качестве примера можно указать на торможение разряда ионов меди в присутствии значительных количеств аниона сульфосалициловой кислоты⁶⁰.

Таким образом, расхождения в рядах I, II и III могут быть вызваны, помимо влияния поглощенного водорода, явлениями пассивирования, сдвигом нулевой точки в условиях электроосаждения и т. д.

Дальнейшие тщательные измерения металлического перенапряжения, токов обмена и нулевых точек в зависимости от состава раствора помогут полнее осветить роль каждого из указанных факторов в процессах электрокристаллизации.

ВЫВОДЫ

1. Металлы, расположенные в порядке увеличения перенапряжения, наблюдающегося при их катодном выделении из водных растворов простых солей, образуют ряд:

Hg, Ag, Pb, Tl, Cd, Bi, Sn, Cu, Zn, Co, Fe, Ni. (ряд I)

2. Те же металлы, расположенные в порядке увеличения токов обмена, образуют ряд, обратный ряду I:

Ni, (Co), Fe, Zn, Cu, Bi, Sn, Cd, Pb, Tl, Ag, Hg. (ряд II)

3. В распределении металлов в рядах I и II важную роль играет величина φ^0 , равная нормальному потенциалу металла, выраженному в шкале потенциала нулевого заряда. Увеличение положительного значения φ^0 облегчает адсорбцию анионов и способствует проявлению их активирующего действия на процессы разряда и ионизации металла. С ростом положительного значения φ^0 увеличивается поэтому ток обмена и падает металлическое перенапряжение.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fischer, Z. Elektrochem., 59, 612 (1955).
2. F. Faerster, Elektrochemie der wässrigen Lösungen, Leipzig, 1923.
3. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, т. 1, Металлургиздат, 1939.
4. K. Frölich, G. Klark, Z. Elektrochem., 31, 649 (1925).
5. М. Фольмер, ЖФХ, 5, 319 (1934).
6. В. С. Иоффе, Усп. хим., 12, 438 (1943).
7. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, 1950.
8. K. Prontelli, J. chim. Phys., 45, 185 (1948); 46, 288 (1949); Z. Elektrochem., 55, 128 (1951).
9. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, ЖФХ, 25, 1385 (1951).
10. С. В. Горбачев, Е. Н. Старостенко, ЖФХ, 26, 768, 802 (1952).
11. С. В. Горбачев, Р. М. Васенин, ЖФХ, 27, 261 ((1953)).
12. Л. И. Антропов, С. Я. Попов ЖПХ, 27, 55, 206 (1954).
13. G. Gardam, Trans. Far. Discussion, 1, 182 (1947).
14. W. Lorenz, Z. Elektrochem., 58, 912 и др. (1954).
15. M. Volmer, Z. phys. chem., 139, 597 (1928).
16. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. phys. Chem., 157, 165, 182. (1931).
17. Р. Горни, Ионы в растворах, ГОНТИ, 1938.

18. Л. И. Антропов, Труды Новочеркасского политехнического ин-та, 25, 65 (1954).
19. S. Glasstone, J. Chem. Soc., 128, 2887 (1926).
20. Т. В. Ивановская, ЖФХ, 28, 567 (1954).
21. С. В. Горбачев, Ю. Н. Юркевич, ЖФХ, 28, 1120 (1954).
22. E. Lyons, J. Electrochem. Soc., 101, 363, 376 (1954).
23. H. Taube, Chem. Revs., 50, 69 (1952).
24. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951).
25. М. П. Славинский. Физ.-хим. свойства металлов; Металлургиздат, 1952.
26. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.
27. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1, Metallurgizdat, 1953.
28. V. Kohlshütter, Z. Elektrochem., 24, 300 (1918).
29. V. Kohlshütter, Trans. Am. Electrochem. Soc., 55, 229 и др. (1924).
30. V. Kohlshütter, Th. Torgoroff, Z. Electrochem., 19, 161 (1931).
31. M. Volmer, Das elektrolytische Kristallwachstum, Paris, 1933.
32. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden u. Leipzig, 1939.
33. T. Erdey-Gruz, Z. phys. Chem., 172, 157 и др. (1935).
34. А. Г. Самарцев, Труды II конференции по коррозии металлов, Metallurgizdat, 1, 149, 1940.
35. К. М. Горбунова, П. Д. Данков, Усп. хим., 1, 710 (1948); ЖФХ, 23, 616 (1949).
36. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, ЖФХ, 13, 305 (1939).
37. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян, В. А. Юза, ЖФХ, 13, 805 (1939).
38. Р. А. Юза, Л. Д. Копыл, ЖФХ, 14, 1074 (1940).
39. Н. Б. Миллер, В. А. Плесков, ДАН, 74, 323 (1950).
40. В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 165.
41. J. Randles, Far. Soc. Discussion, 1, 11 (1947).
42. J. Randles, K. Somerton, Trans. Far. Soc., 48, 951 (1952).
43. J. Heyrovsky, F. Sorm, J. Forejt, Collection, 12, 11 (1947).
44. J. Heyrovsky, Far. Soc. Discussion, 1, 213 (1947).
45. Я. Гейровский, М. Матиаш, Химия (Чехосл.), 1, 3 (1951).
46. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 14, 8886, 907 (1940).
47. H. Gerischer, Z. Elektrochem., 54, 366 (1950).
48. M. Anta, M. Cottin, C. r., 234, 1686 (1952).
49. H. Gerischer, R. Tischer, Z. Elektrochem., 58, 819 (1954).
50. M. Haissinsky, J. Chim. phys., 45, 224 (1945).
51. M. Haissinsky, M. Cottin, J. chim. phys., 46, 476 (1949).
52. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
53. Л. И. Антропов, ЖФХ, 25, 1949 (1951).
54. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Z. phys. Chem., 136, 215, 451 (1928), ЖФХ, 5, 240 (1934).
55. Р. М. Васенин, ЖФХ, 27, 878 (1953).
56. W. Sachtler, Z. Elektrochem., 59, 119 (1955).
57. Л. И. Антропов, Труды Новочеркасского политехнич. и-та, 25 (39), 65 (1954).
58. D. Grahaime, Chem. Rev., 41, 441 (1947).
59. М. А. Лешкарев, Докторская диссертация, Ивановск. хим.-технол. и-т, 1948.
60. А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова, ЖФХ, 27, 851 (1953).
61. В. В. Лосев, ДАН, 100, 111 (1955).
62. З. А. Иофа, Е. П. Андреева, Н. В. Николаева, Труды совещания электрохимии, стр. 294; А. И. Левин, Е. А. Укше, В. С. Колеватова, ЖФХ, 28, 116 (1954).
63. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, ЖФХ, 21, 581 (1947).
64. Я. М. Колотыркин, А. А. Медведева, ЖФХ, 25, 1355 (1955); 27, 1344 (1953).
65. Л. И. Антропов, ЖФХ, 28, 1336 (1954).
66. А. Н. Фрумкин, Z. Elektrochem., 59, 807 (1955); Усп. хим., 1955.
67. Э. А. Айказян, А. И. Федорова, ДАН, 86, 1137 (1952).
68. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН, 100, 315 (1955).
69. E. Wicke, W. Webber, Z. Elektrochem., 56, 169 (1952).
70. G. Walport, Z. phys. Chem., A151, 219 (1930).
71. З. А. Иофа, А. А. Медведева, ДАН, 69, 213 (1949).
72. С. Д. Бесков. Уч. записки каф. общей и аналитич. химии Московского пединститута им. В. И. Ленина, 63, 129 (1951).
73. В. В. Лосев, ДАН, 83, 499 (1953).
74. Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыркин, ДАН, 100, 295 (1955).
75. V. Whittop, Nature, 163, 763 (1949).
76. Л. И. Антропов, Ю. В. Федоров, Труды Новочеркасского политехнич. и-та, 25, 109 (1954).
77. Б. В. Эршлер, Труды II конф. по коррозии металлов, 2, 52 (1943).
78. З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, ДАН, 91, 1159 (1953).
79. З. А. Иофа, Э. Ляховенская, К. Шарифов, ДАН, 84, 543 (1952).