

О КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССОВ НА ЖЕЛЕЗНОМ АНОДЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

В. А. Ройтер и В. А. Юза

В области изучения кинетики электродных процессов на газовых, в частности водородном, электродах имеется большой экспериментальный материал и достаточно разработанные теории (Фольмер и Эрдей-Груц, Герней, Фрумкин, Боуден, Бутлер, Гаммет и др.). Хотя в большинстве случаев выводы этих теорий количественно согласуются с опытными данными не на всем протяжении поляризационных кривых, все же эти теории могут служить основой для дальнейшего развития и уточнения представлений о механизме электродных процессов на газовых электродах.

Область изучения поляризации металлических электродов разработана значительно меньше. Несмотря на наличие большого количества экспериментальных исследований, относящихся, главным образом, к процессу электроосаждения металлов, результаты этих исследований чрезвычайно трудно поддаются теоретической обработке.

Процессы на металлических электродах представляют ряд специфических особенностей по сравнению с газовыми электродами. Специфичность поляризации металлических электродов, связанная по мнению некоторых авторов (Брандес¹, Тон²) с построением кристаллической решетки при катодном процессе, не позволяет непосредственно перенести выводы теорий газового перенапряжения на металлические электроды. Область эта требует поэтому специального исследования и теоретического подхода.

Одна из наиболее разработанных теорий явления металлического перенапряжения, предложенная Брандесом¹ в 1929 г. и подтвержденная в 1931 г. Эрдей-Груц и Фольмером³, не дает хорошего схождения с опытом в достаточно широком диапазоне плотности тока и требует дополнительных допущений. За последние годы против представлений Брандеса были высказаны возражения принципиального характера.

Так например, Гунт⁴ критикует основную предпосылку Брандеса, заключающуюся в перенесении представлений о кристаллизации из жидкости или пара на кристаллизацию при катодном процессе. Также Фольмер в своих работах, опубликованных позже⁵, высказывает сомнение в правильности основной предпосылки Брандеса, видящего причину поляризации в том сопротивлении, которое приходится преодолевать ионам, задержанным в двойном слое на пути к активным центрам, где они могут войти в решетку. Основывается Фольмер, главным образом, на новых данных⁶, полученных Гекстра*.

* К сожалению, мы не имеем в своем распоряжении диссертации Гекстра, в которой приведены основные результаты его исследований.

Таким образом даже в области катодного выделения металлов, где имеется большой экспериментальный материал и ряд попыток теоретических обобщений, мы не имеем еще достаточно разработанной количественной теории металлического перенапряжения. В области же изучения процессов анодного растворения металлов, механизма анодной поляризации растворяющихся электродов сделано совсем мало. Большинство авторов изучает катодную поляризацию*, и если даже эксперимент и продолжается в анодной области, то теоретической обработке эти результаты не подвергаются. Принимается, очевидно, что выводы для катодного процесса автоматически можно распространить и на анодную область.

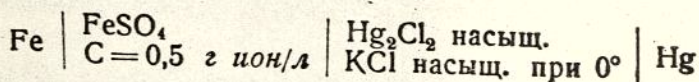
Сомнения в возможности подобного перенесения выводов, полученных для катодного процесса, на анодную область, надежда при изучении анодного процесса получить новые данные о механизме поляризации, ускользавшие при исследовании только катодного процесса, и, наконец, большое значение понимания механизма анодных процессов для теории растворения металлов и коррозии привели нас к мысли о целесообразности поставить ряд исследований в этой области.

В качестве первого объекта было выбрано железо в растворе своих ионов как металл с настолько резко выраженной химической поляризацией, что искажения, вызываемые концентрационной поляризацией, отходят на задний план.

Правда, в других отношениях железо представляет ряд затруднений при работе с ним в качестве электрода гальванического элемента (окисляемость раствора двухвалентных ионов железа, неопределенность начального потенциала[†], зависимость потенциала железа от pH раствора и т. д.). Работа проведена с техническим** и электролитическим (компактным) железом.

Порядок опытов

Измерялся потенциал железного электрода гальванического элемента



при замыкании его на различные сопротивления, т. е. во время работы (без накладываемой извне э. д. с.). Кривые силы тока — потенциал — составлялись из значений для силы тока этого элемента, определяемых гальванометром ($1^\circ = 10^{-4} \text{ A}$), и значений потенциалов, соответствующих каждой силе тока, определяемых по отношению к нормальному каломельному электроду.

Устройство гальванической ячейки с вспомогательным электродом изображено на рис. 1. Общая схема установки дана на рис. 2.

Железный электрод *a* помещен в сосуд *A*, дном которого служит глиняная пластинка, являющаяся пористой перегородкой. Вторым электродом элемента *b* служит ртуть, налитая на дно большого ста-

* Здесь имеется в виду поляризация растворяющихся анодов и не учитывается поэтому громадный экспериментальный материал по анодной поляризации, связанный с пассивированием.

** Состав: C — 0,09%; Si — 0,017%; Mn — 0,025%; P — 0,017%; S — 0,066%; Cu — 0,16%.

кана и находящаяся под пастой из ртути и каломели и раствором хлористого калия (насыщенным при 0°). Полученный таким образом каломельный электрод с большой поверхностью ртути не давал практически в условиях опытов никакой поляризации. Вспомогательным электродом с, по отношению к которому измеряется потенциал железного электрода, служил другой каломельный электрод (нормальный). Измерение потенциала проводилось обычным компенсационным способом (рис. 2).

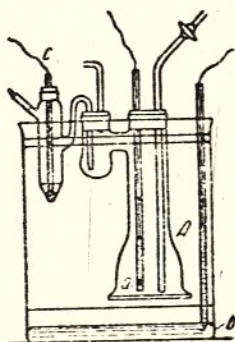


Рис. 1.

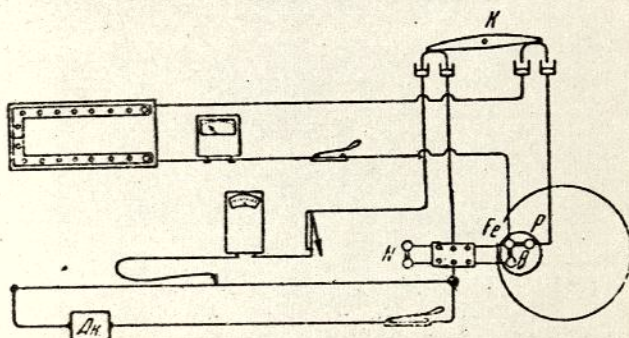


Рис. 2. *N* — нормальный элемент, *Fe* — железный электрод, *p* — поляризующий каломельный электрод, *B* — нормальный измерительный каломельный электрод, *K* — коммутатор.

Поляризующий и измерительный контур могли включаться как одновременно, так и попеременно при помощи коммутатора *K* с ртутными контактами. Опыты производились как коммутаторным, так и прямым методом.

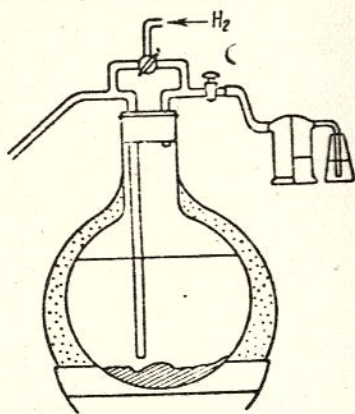


Рис. 3.

При сопоставлении результатов оказалось, что хотя поляризация при данной силе тока значительно больше при прямом методе, чем при коммутаторном, принципиального различия в характере кривых не обнаружено. Опыты проводились в термостате при различных температурах.

Раствор FeSO_4 готовился следующим образом. К раствору с заведомо несколько меньшей, чем желаемая ($0,5 \text{ г ион на л}$), концентрацией добавлялось эквивалентное недостающему до нужной концентрации Fe^{++} -ионов количество концентрированной серной кислоты и избыточное количество железа в порошке (Ferr. reduct).

Раствор прогревался в токе водорода на водяной бане в течение 10—12 дней для возможно более полного взаимодействия прибавленной кислоты с металлическим железом. Концентрация раствора проверялась в дальнейшем аналитически, кислотность определялась потенциометрически при помощи водородного электрода. Раствор сохранялся все время под давлением водорода и этим же давлением подавался в гальваническую ячейку, которая также могла быть промыта водородом. Детали этой части установки изображены на рис. 3.

Водород получался электролизом раствора NaOH (с добавлением $\text{Ba}(\text{OH})_2$) и очищался от кислорода пропусканием через щелочной раствор пирогаллола и печь с палладированным асбестом.

Железный электрод брался в виде цилиндрика, соприкасающаяся с раствором поверхность которого была равна приблизительно $0,5 \text{ см}^2$. В дальнейших опытах с электролитическим железом боковая поверхность покрывалась плицеином, так что поверхность уменьшалась до $0,1 \text{ см}^2$. Силы тока, получаемые на опыте и приведенные в таблицах и кривых, не пересчитывались на единицу кажущейся поверхности, так как эта величина не имела бы физического смысла.

Постоянство поверхности во время опыта проверялось воспроизводимостью данных опытов, проводимых в прямом (т. е. с увеличивающимися силами тока) и обратном порядке.

Начальные потенциалы (при $I=0$, т. е. без замыкания элемента) технического железа колебались в пределах от $-0,41$ до $-0,38 \text{ V}$ по отношению к нормальному водородному электроду, т. е. значительно ниже принимаемого для Fe значения $-0,44 \text{ V}$. Для электролитического железа потенциал был значительно выше, достигая величины $-0,46 \text{ V}$, и был значительно устойчивее *.

Результаты измерений

Все серии опытов (свыше 50) как с техническим, так и с электролитическим железом дали идентичную форму кривых I/ϵ . На табл. 1, 2, 3, 4 приведены для примера результаты нескольких серий опытов при разных температурах для технического железа (коммутаторный метод); на табл. 5, 6, 7 — для электролитического железа (прямой метод).

Таблица 1		Таблица 2		Таблица 3		Таблица 4	
Fe технич. 22°C Коммут. метод		Fe технич. 32°C Коммут. метод		Fe технич. 10°C Коммут. метод		Fe технич. 0°C Коммут. метод	
$I \cdot 10^4 \text{ A}$	$-\epsilon_h$	$I \cdot 10^4 \text{ A}$	$-\epsilon_h$	$I \cdot 10^4 \text{ A}$	$-\epsilon_h$	$I \cdot 10^4 \text{ A}$	$-\epsilon_h$
0	0,388	0	0,388	0	0,382	0	0,374
1,8	0,325	1,8	0,339	1,8	0,307	1,75	0,278
3,2	0,311	3,2	0,328	3	0,288	2,9	0,256
5,9	0,295	1,8	0,340	4,2	0,278	5,1	0,233
3,2	0,311	6,2	0,315	8,8	0,253	7,9	0,219
9,3	0,284	9,8	0,306	12,2	0,242	11	0,208
13,3	0,276	14	0,298	21,5	0,228	18,2	0,196
24	0,263	25,7	0,288	28	0,221	23	0,188
31,5	0,258	34	0,282	35,5	0,217	25	0,186
40,5	0,254	45	0,279	40,5	0,213	31,5	0,183
		9,9	0,304			42,5	0,179
		3,3	0,327				

На рис. 4 и 5 данные этих таблиц выражены в виде кривых.

Хотя полученные кривые по внешнему виду напоминают логарифмические кривые водородного перенапряжения, попытки полу-

* Различия в потенциалах технического и электролитического железа легко могут быть объяснены, исходя из представлений Мюллера ⁷, особенно принимая во внимание некоторую кислотность нашего раствора ($\text{pH} = 3,5$).

Таблица 5		Таблица 6		Таблица 7	
Fe электр. 17,3° С Прямой метод		Fe электр. 30° С Прямой метод		Fe электр. 0° С Прямой метод	
$I \cdot 10^4 \text{ A}$	$-\epsilon_h$	$I \cdot 10^4 \text{ A}$	$-\epsilon_h$	$I \cdot 10^4 \text{ A}$	$-\epsilon_h$
0	0,461	0	0,461	0	0,461
18,3	0,033	30,1	0,062	14,2	0,001
16	0,052	26,3	0,080	13,2	0,008
12	0,081	23,1	0,097	12,2	0,016
10,3	0,099	20,0	0,113	11,1	0,027
8,5	0,119	17,05	0,126	9	0,047
4	0,199	14,2	0,146	7,2	0,065
2,7	0,254	11,4	0,186	5,3	0,089
21,7	0,020	8,3	0,236	4	0,114
19	0,038	21,0	0,108	2,5	0,156
16,2	0,057	18,1	0,126	1,3	0,217
14	0,075	15,7	0,145		
12	0,093	7,0	0,257		
10,4	0,106	4,5	0,284		
8,5	0,126				
7,2	0,141				
5,2	0,176				
3	0,250				
1,7	0,292				

чить прямые линии при нанесении на координаты $\Delta\epsilon$ и $\lg I$ не дают достаточно удовлетворительных результатов, как это видно на примере на рис. 6.

Значительно лучше линейная зависимость получается, если нанести на кривые величины I и $I/\Delta\epsilon$. В этом случае все серии опытов дали вполне удовлетворительную прямолинейную зависимость. Некоторые отклонения от прямолинейности наблюдаются только при малых $\Delta\epsilon$. На рис. 7 и 8 представлены

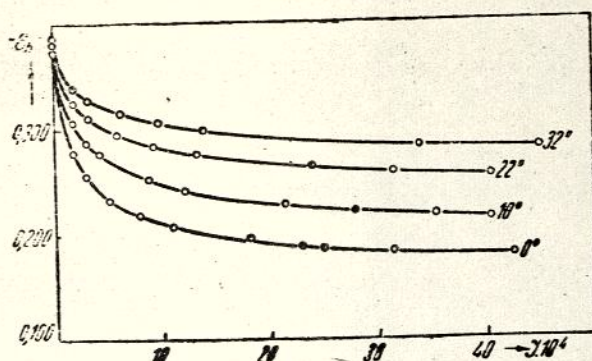


Рис. 4. Поляризация технического железа (компаративный метод).

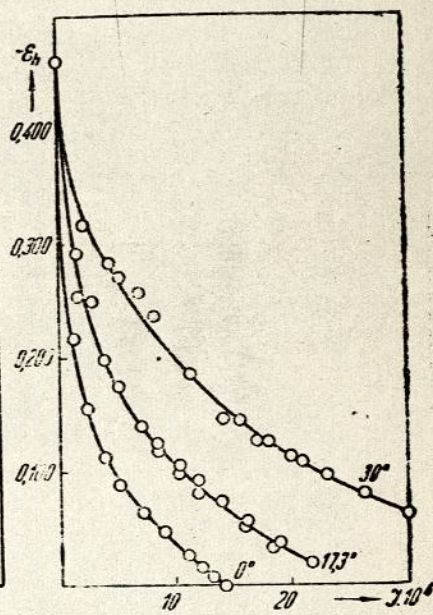


Рис. 5. Поляризация электролитического железа (прямой метод).

прямые, полученные подобной обработкой результатов вышеприведенных таблиц.

Линейная зависимость между I и $I/\Delta\epsilon$ приводит к уравнению $\Delta\epsilon = \frac{a b I}{1 + b I}$, аналогичному по форме уравнению изотермы адсорбции Лэнгмюра.

Обсуждение результатов

На основании результатов исследования только одного металла таким относительно не прямым путем, как изучение кривых I/ϵ , трудно, конечно, сделать какие-либо окончательные выводы о механизме процесса. Однако в качестве предварительных выводов мы склонны считать, что аналогия между кривыми $\Delta\epsilon - I$ и адсорбционной изотермой имеет физический смысл.

Попытка обработать некоторые старые данные по анодной поляризации металлов группы железа также подтверждает предположение о существовании связи между поляризационными и адсорбционными явлениями. Так например, на рис. 9 представлены данные Шох⁸ по анодной поляризации Ni, выраженные в координатах $\Delta\epsilon - \lg I$ (нижняя кривая) и $\lg \Delta\epsilon - \lg I$.

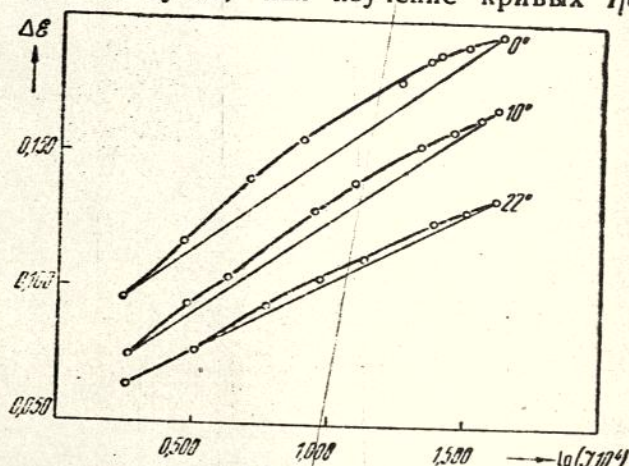


Рис. 6.

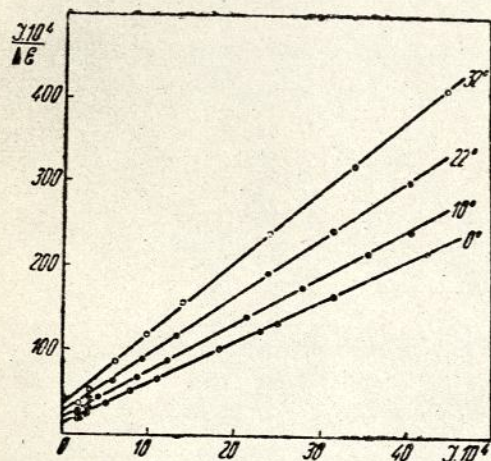


Рис. 7. Техническое железо.

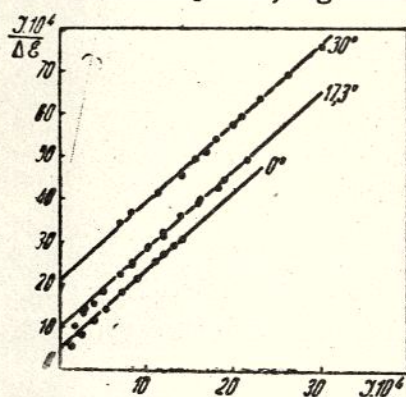


Рис. 8. Электролитическое железо.

Ясно видно отсутствие линейной зависимости между $\Delta\epsilon - \lg I$ и достаточно хорошее линейное соотношение между $\lg \Delta\epsilon$ и $\lg I$. Последнее соотношение приводит к уравнению:

$$\Delta\epsilon = a I^{1/2},$$

т. е. к уравнению, аналогичному адсорбционной изотерме Фрейндлиха.

И в нашем и в этом случае уравнение поляризационной кривой может быть получено заменой в адсорбционном уравнении члена, выражающего количество адсорбированного вещества, Γ на $\Delta \epsilon$ и выражения для концентрации вещества в объемной фазе на I .

Если считать сходство уравнений не случайным совпадением, то нужно из этого сделать вывод, что падение потенциала при анодной поляризации вызывается и линейно зависит от адсорбции некоторого вещества, концентрация которого у электрода пропорциональна плотности тока. Исходя из этих основных положений,

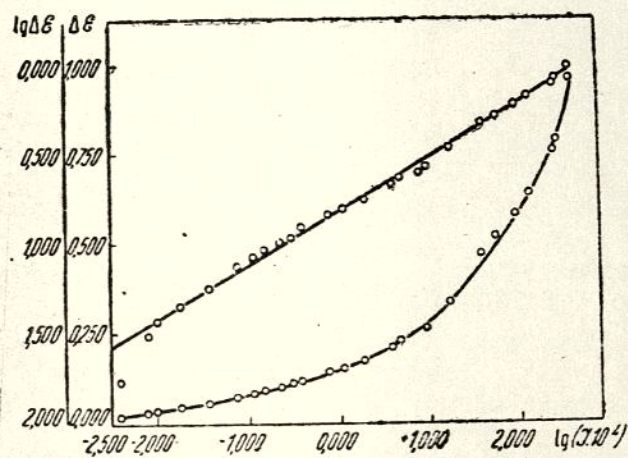


Рис. 9.

можно представить себе следующий механизм процесса анодной поляризации железа.

При наложении на Fe-электрод анодного потенциала в раствор переходят (вероятно, на активных местах) свободные ионы Fe^{++} .

Эти ионы могут либо связаться с молекулами воды и перейти в гидратированное состояние либо обратно вернуться в решетку. Этот последний процесс может протекать по обычным адсорбционным законам, и

тогда число возвращенных в решетку (адсорбированных) ионов Fe^{++} будет зависеть от концентрации свободных ионов Fe^{++} у поверхности электрода. Произведем расчет этой концентрации ($C_{\text{Fe}^{++}}$).

Количество ионов, переходящих в единицу времени в раствор, определяется плотностью тока D и равно:

$$Z = \frac{D}{2F}. \quad (1)$$

С другой стороны, при стационарном прохождении тока количество ионов, переходящих в раствор, т. е. переходящих из металла в состояние гидратированных ионов, будет равно:

$$Z = V_{\text{гидр}} - V_{\text{дегидр}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{гидр}}$ — скорость процесса гидратации ионов и $V_{\text{дегидр}}$ — дегидратации.

Следовательно:

$$V_{\text{гидр}} - V_{\text{дегидр}} = \frac{D}{2F}. \quad (3)$$

Примем скорость процесса гидратации появляющихся в растворе ионов:

$$V_{\text{гидр}} = K_1 C_{\text{Fe}^{++}}. \quad (4)$$

Одновременно с процессом гидратации может идти и обратный процесс — дегидратации, скорость которого ($V_{\text{дегидр}}$) пропорциональна концентрации гидратов ионов в двойном слое ($C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}$).

$$V_{\text{дегидр}} = K_2 C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}. \quad (5)$$

Подставляя значение $V_{\text{гидр}}$ и $V_{\text{дегидр}}$ в уравнение (3), получаем:

$$K_1 C_{\text{Fe}^{++}} - K_2 C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}} = \frac{D}{2F}, \quad (6)$$

откуда

$$C_{\text{Fe}^{++}} = \frac{D}{2 K_1 F} + \frac{K_2}{K_1} C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}. \quad (7)$$

Концентрация гидратов ионов в двойном слое ($C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}$) должна согласно работам Брандеса¹, Боудена⁹ и др. линейно зависеть от потенциала электрода. Если через $C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}^0$ обозначить концентрацию гидратированных ионов в двойном слое в состоянии равновесия, то

$$C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}} = C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}^0 - K_3 \Delta \epsilon. \quad (8)$$

Из этого соотношения ясно, что с увеличением $\Delta \epsilon$, $C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}$ падает, а следовательно, скорость процесса дегидратации уменьшается (5), и при достижении известной величины поляризации членом $\frac{K_2}{K_1} C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}$ в уравнении (7) можно пренебречь.

Таким образом для не очень малых $\Delta \epsilon$ мы имеем для концентрации Fe^{++} прямую пропорциональность с плотностью тока.

$$C_{\text{Fe}^{++}} = \frac{D}{2 K_1 F} = K_3 D. \quad (9)$$

Если адсорбция ионов Fe^{++} подчиняется обычным адсорбционным законам, то

$$\Gamma_{\text{Fe}^{++}} = \frac{a_1 b_1 C_{\text{Fe}^{++}}}{1 + b_1 C_{\text{Fe}^{++}}} = \frac{a_2 b_2 D}{1 + b_2 D}. \quad (10)$$

Но ионы Fe^{++} , адсорбируясь, изменяют заряд внутренней обкладки конденсатора двойного слоя. Следовательно, должна существовать пропорциональность между $\Gamma_{\text{Fe}^{++}}$ и $\Delta \epsilon$, т. е.

$$\Delta \epsilon = \frac{a_2 b_2 D}{1 + b_2 D} \quad (11)$$

или при постоянной поверхности:

$$\Delta \epsilon = \frac{a b I}{1 + b I} \quad (12)$$

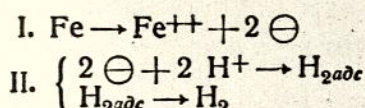
выражение, полученное нами на опыте.

Полученные результаты позволяют вычислить константы a и b , зависимость их от температуры и делают принципиально возможными дальнейшие выводы о величине энергии активации, теплотах адсорбции и пр. Однако в настоящем сообщении мы воздерживаемся от такой обработки вследствие недостаточной определенности исходного потенциала железа, что может исказить вычисленные величины.

Отклонение от прямолинейности при малых $\Delta \epsilon$ может быть объяснено в рамках этой гипотезы измеримым в данной области значением члена $\frac{K_2}{K_1} C_{\text{Fe}^{++}\text{aq}}$ в уравнении (7), которым мы пренебрегали при составлении уравнения (12).

Возможны и другие объяснения для этих отклонений, основанные на электрохимическом характере железа. Известно, что железо не дает вполне определенного равновесного потенциала и что наблюдаемый потенциал Fe сильно зависит от концентрации ионов во-

дорода. Наиболее четкое объяснение этому явлению дает Е. Мюллер⁷, который принимает, что вследствие наличия на поверхности железа локальных элементов даже в нейтральном растворе идут процессы



Процесс I протекает на немногих активных участках железа, и мы, таким образом, не имеем равновесного состояния, а состояние „автополяризации“. Потенциал этих активных участков, а следовательно, и всего электрода, должен понижаться вследствие идущих процессов разряда на неактивных участках электрода.

Когда мы начинаем дополнительно поляризовать электрод, то вначале в процессе будет принимать участие только небольшая, активная, часть поверхности, так как остальная поверхность покрыта водородом. По мере понижения потенциала Fe автополяризация будет происходить все слабее, количество разряжающегося водорода будет все меньше и поверхность будет постепенно освобождаться от адсорбированного водорода, когда потенциал железного электрода приблизится к потенциалу водородного электрода в данном растворе. При достижении водородного потенциала произойдет быстрое освобождение от водорода и, начиная от этого потенциала, поверхность электрода дальше не будет меняться. Только с этого момента возможна нормальная, неискаженная кривая.

Повидимому, оба эти фактора играют роль в искажении начальных участков кривых. Пока трудно сказать, который из них имеет большее значение, хотя ряд наблюдений говорит в пользу преобладающего значения второго фактора.

Подробнее на этом явлении мы здесь не останавливаемся, чтобы не загромождать статью описанием деталей опытов.

Таким образом предлагаемая гипотеза о механизме анодной поляризации достаточно хорошо объясняет как найденную прямолинейную зависимость $I - I/\Delta\epsilon$, так и отклонения от этой прямолинейности при малых поляризациях.

Выводы эти, конечно, требуют значительно большего экспериментального материала для своего подкрепления, чем тот, который имеется сейчас в нашем распоряжении. Особенно существенно подойти с точки зрения этих представлений к изучению катодного процесса.

Работа в этом направлении, а также в направлении изучения анодной поляризации на других металлах, у нас продолжается, и настоящую статью в части выводов нужно рассматривать как предварительное сообщение.

Резюме

Исследована поляризация железного анода гальванического элемента.

Показано, что кривые $\Delta\epsilon - I$ хорошо описываются уравнением

$$\Delta\epsilon = \frac{abI}{1 + bI}.$$

Отмечено сходство данного уравнения с уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра.

Высказывается, в качестве рабочей гипотезы, взгляд на возможный механизм анодной поляризации, объясняющий причины такого сходства уравнений для анодной поляризации и адсорбции.

На основании этой гипотезы теоретически выводится полученное на опыте уравнение.

Днепропетровск
Украинский научно-
исследовательский
институт физиче-
ской химии.

Поступило в редакцию
13 марта 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brandes, Z. physik. Chem. 142, 97, 1929.
2. Thon, C. R. 197, 1312; 1606.
3. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem. A 157, 165, 1931.
4. Hunt, Trans. electr. Soc. 65, 1934.
5. Фольмер, Журнал физич. химии 5, в. 2—3, 1934.
6. Hoekstra, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 50, 339, 1931; Diss. Amsterdam.
7. E. Müller u. Janitzki, Z. physik. Chem. A 160, 245, 1932; Bodforss, Z. physik. Chem. A 160, 141, 1932; Liebreich, Z. physik. Chem. A 161, 97, 1933.
8. Schoch, Am. Chem. Journ. 41, (3) 240.
9. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc. 120 A 59, 1928.