

ТЕОРИЯ СВЕРХНАПРЯЖЕНИЯ И СОВМЕСТНЫЙ РАЗРЯД ИОНОВ

О. Есин

Работами Фольмера¹ и его сотрудников, а также работами Герней², акад. А. Н. Фрумкина³ и других установлено, что скорость разряда ионов водорода определяется стадией приобретения электрона дегидратированным протоном, т. е. скоростью элементарного акта электрохимического процесса. Дальнейшие работы Фольмера⁴ показывают, что скорость разряда других ионов определяется, повидимому, этой же стадией процесса (т. е. скоростью электронного перескока с иона на электрод и обратно).* „Bestätigt sich diese Auffassung in der Folgezeit allgemein auch für alle übrigen Ionen, so liegt eine sehr einheitliche Theorie der elektrochemischen Reaktionskinetik vor, und man darf auf Erfassung der elektrochemischen Primärprozesse hoffen“⁵.

Проблема совместного разряда ионов является частью проблемы кинетики электродных процессов. Вопрос о том, какую часть электронов берет на себя тот или иной сорт ионов при совместном разряде, решается в первую очередь скоростью разряда данного иона. Таким образом одним из методов экспериментальной проверки теории Фольмера может служить приложимость ее к явлениям совместного разряда. Ранее нами была сделана попытка⁶ построить теорию совместного разряда, пользуясь эмпирическим уравнением (полинома) для выражения связи между электролитической упругостью растворения и концентрацией ионов в приэлектродном слое, с одной стороны, и плотностью тока, с другой.

В настоящем сообщении, исходя из теории сверхнапряжения Фольмера, выводится основное уравнение совместного разряда ионов и проверяется на конкретных случаях, уже рассмотренных нами ранее с другой точки зрения, а также на новом экспериментальном материале.

Если на каком-либо электроде, например катоде (рассуждения для анода совершенно аналогичны), разряжается несколько различных сортов ионов, причем при заданном господствующем потенциале (ϵ) и прочих вполне определенных условиях электролиза ионы обладают скоростями разряда равными: v_1 , v_2 , v_3 и т. д., то выход по току для какого-либо сорта ионов будет:

$$A_j = \frac{v_j}{\sum v_i}$$

* Возможно, однако, что в некоторых случаях скорость разряда определяется какой-либо другой стадией процесса, например скоростью построения кристаллической решетки.

Так как, с другой стороны, скорость разряда любого сорта ионов прямо пропорциональна той силе тока, которую эти ионы дают при имеющихся условиях, то, обозначая соответствующие плотности тока через D_1, D_2, D_3 и т. д., получим, что

$$A_j = \frac{D_j}{\sum D_i}.$$

Отношение же выходов по току для двух любых сортов ионов:

$$\frac{A_i}{A_k} = \frac{D_i}{D_k}. \quad (1)$$

Согласно основному уравнению кинетики электродного процесса,* которое было дано Фольмером¹ и уточнено акад. Фрумкин² введением ξ -потенциала и которое мы будем писать с учетом скорости обратной реакции и наличия концентрационной поляризации, часть плотности тока, идущая на разряд какого-либо, например первого сорта ионов, равняется:

$$D_1 = k_1' f' (c_1 - b_1 D_1) e^{-\gamma_1' \epsilon_1 n_1 F / RT} e^{-\gamma_1' (\epsilon - \epsilon_1 + \zeta) n_1 F / RT} - k_2' P_1 \Phi_1 e^{+\gamma_2' \epsilon_2 n_2 F / RT} e^{+\gamma_2' (\epsilon - \epsilon_2 - \zeta) n_2 F / RT}, \quad (2)$$

где c_1 — концентрация ионов в электролите, $(c_1 - b_1 D_1)$ — то же в приэлектродном слое, f' — коэффициент активности ионов в этом слое, P_1 — электролитическая упругость растворения, Φ_1 — ее „коэффициент активности“, k_1' и k_2' — константы скоростей прямой и обратной реакции перескока электрона с иона на электрод и обратно, n_1 — валентность иона, $F = 96500$, T — абсолютная температура, а γ_1' и γ_2' — некоторые постоянные коэффициенты, сумма которых равна единице.

Для упрощения дальнейших выкладок примем величину ζ (обычно весьма небольшую), равной нулю, и обозначим:

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_1) n_1 F}{RT} = \alpha_1 \text{ и } \frac{k_1' f_1 c_1}{K_2' \Phi_1 P_1} = e^{+\epsilon_1 n_1 F / RT} = e^{+\beta_1}. \quad (3)$$

Тогда согласно уравнениям (2) и (3) получим:

$$D_1 = \frac{c_1 f_1 \left(\frac{f'}{f_1} - e^{+\alpha_1} \right)}{\left(\frac{1}{k_1'} e^{+\gamma_1' \beta_1} e^{+\gamma_1' \alpha_1} + f' b_1 \right)}, \quad (4)$$

а отношение выходов по току для любых двух сортов ионов:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1 f_1 \left(\frac{f'}{f_1} - e^{+\alpha_1} \right) \left(\frac{1}{k_1'} e^{+\gamma_1' \beta_1} e^{+\gamma_1' \alpha_1} + f' b_1 \right)}{c_2 f_2 \left(\frac{f''}{f_2} - e^{+\alpha_2} \right) \left(\frac{1}{k_1'} e^{+\gamma_1' \beta_1} e^{+\gamma_1' \alpha_1} + f' b_1 \right)}. \quad (5)$$

Это основное уравнение распределения тока при необратимом электролизе выведено нами в предположении, что скорость разряда во всех случаях определяется только скоростью электронного пере-

* Аналогичное уравнение, однако, без учета структуры двойного электролитического слоя, концентрационной поляризации, коэффициентов активности, скорости обратной реакции получил Герней (loc. cit) на основе квантовой механики. Вывод его приближенный и позволяет, повидимому, в процессе уточнения ввести необходимые поправки.

скока и концентрационной поляризацией. Рассмотрим ряд случаев экспериментального подтверждения этого уравнения:

1. Уравнение (5) позволяет дать объяснение результатам работы Заурвальда⁷, который показал, что, в случае разряда ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} из водных растворов их сульфатов, состав получаемого сплава, т. е. отношение концентраций осевших металлов, стремится с увеличением плотности тока к отношению бруттоконцентраций ионов в растворе, т. е.

$$\frac{[Cu]}{[Zn]} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}.$$

Это соотношение может быть следующим образом получено из уравнения (5). При увеличении плотности тока до очень больших величин катодный потенциал стремится к весьма большим отрицательным значениям ($\epsilon \rightarrow -\infty$), а величины $e^{+\alpha_1}$ и $e^{+\alpha_2}$ стремятся, следовательно, к нулю. Тогда:

$$\lim \left| \frac{A_1}{A_2} \right|_{\epsilon \rightarrow -\infty} = \frac{c_1 b_2}{c_2 b_1}.$$

Величины b_1 и b_2 определяются валентностями ионов и коэффициентами диффузии солей $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ ($b_i = \frac{\delta}{n_i F d_i}$, δ — толщина диффузионного слоя, d_i — коэффициент диффузии). Так как валентность ионов и коэффициенты диффузии солей в данном случае равны, то $b_1 = b_2$, откуда:

$$\lim \left| \frac{A_1}{A_2} \right|_{\epsilon \rightarrow -\infty} = \frac{c_1}{c_2}.$$

2. Для случая совместного разряда ионов металла и ионов водорода из уравнения (5) может быть получена, например, зависимость выхода по току металла от концентрации ионов водорода в электролите. При этом плотность тока, температура и концентрация ионов металла в электролизе остаются постоянными, а выход по току металла будет рассматриваться меняющимся в пределах от 100 до 50%.

Так как в данном случае разряжаются лишь два сорта ионов, то

$$A_{Me} + A_H = 1.$$

Поскольку, с другой стороны, выход по току металла больше или равен A_H , то господствующий на катоде потенциал ϵ определяется в основном процессом разряда металлических ионов. Вследствие постоянства температуры, плотности тока и концентрации ионов металла в электролите (ϵ) также постоянен.

Если для упрощения принять постоянными коэффициенты активности, то единственной переменной в правой части уравнения (5) будет в этом случае C_2 (концентрация ионов водорода) и связанные с ней величины α_2 и β_2 . Заменяя последние согласно уравнению (3) на C_2 , имеем:

$$A_{Me} = \frac{B_1}{B_2 + C_2} = \frac{B_1}{B_2 + C_H}. \quad (6)$$

Константы B_1 и B_2 различаются друг от друга на величины, связанные со скоростью обратной реакции (перескок электрона с разрядившегося иона обратно на катод), которая обычно невелика. Последнее позволяет считать B_1 и B_2 очень близкими по величине или даже равными между собой.

Уравнение (6) согласуется с опытами по совместному разряду ионов никеля и водорода из растворов $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, проведенными в нашей лаборатории Е. А. Алфимовой. Соответствие теоретически вычисленного A_{Ni} с экспериментально полученным видно, например, из табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

$$C_{\text{NiSO}_4} = 1,0 \text{ г. экв./л.}, t^\circ = 80^\circ, D_k = 0,08 \text{ А/см}^2$$

$C_{\text{H}} \cdot \frac{\text{г экв}}{\text{л}}$	$A_{\text{Ni}} \text{ } \%$ эксп.	$A_{\text{Ni}} \text{ } \%$ вычисл., при $B_1 = B_2 = 0,51$
0,06	86,0	89,4
0,12	81,8	80,9
0,18	74,5	74,0
0,255	65,8	66,6
0,32	60,0	61,4
0,40	56,6	56,0
0,43	53,5	54,6

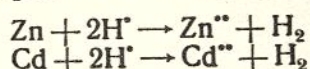
Такое же совпадение имеет место и для аналогичных опытов, проведенных П. Федотьевым⁸ и сотрудниками и пересчитанных нами по графикам этой работы (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

$$C_{\text{NiSO}_4} = 1,0 \text{ г. экв./л.}, t^\circ = 80^\circ, D_k = 0,03 \text{ А/см}^2$$

C_{H}	$A_{\text{Ni}} \text{ } \%$ эксп.	$A_{\text{Ni}} \text{ } \%$ вычисл., при $B_1 = B_2 = 0,3$
0,018	95,0	94,0
0,051	84,0	85,0
0,075	80,0	80,0
0,095	74,0	75,9
0,112	72,0	72,8
0,149	69,0	67,0
0,161	66,0	65,0
0,200	61,0	60,0

Если металлический никель, склонный обычно к пассивности, почти не растворяется в тех относительно небольших концентрациях серной кислоты, которые указаны в табл. 1 и 2, то такие металлы, как цинк и кадмий, особенно при больших концентрациях серной кислоты, заметно растворяются с катода по схеме:



Благодаря этому выход по току для них, даваемый уравнением (6), должен быть уменьшен на величину, пропорциональную скорости коррозии, которую можно считать в свою очередь (при постоянных:

температуре, плотности тока и концентрации ионов металла) пропорциональной квадрату концентрации ионов водорода, тогда:

$$A_{\text{Me}} = \frac{B_1}{B_1 + C_{\text{H}}} - K_3 C_{\text{H}}^2. \quad (7)$$

Опыты по электролитическому осаждению цинка из растворов $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, сообщенные Рентгеном и Хегелем⁹ и пересчитанные* по графикам цитируемой работы в нашей лаборатории А. И. Балабай, показывают также хорошую сходимость с уравнением (7), как это видно, например, из табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

$C_{\text{ZnSO}_4} = 80 \text{ г Zn/л}, t^\circ = 20-30^\circ, D_k = 250 \text{ А/см}^2$

$C_{\text{H}} \cdot \frac{\text{г H}_2\text{SO}_4}{\text{л}}$	$A_{\text{Zn}} \%$ эксп.	$A_{\text{Zn}} \%$ вычисл., при $B_1 = B_2 = 134,6$ $k_3 = 0,00245$
50	99,0	99,0
100	97,5	97,5
150	95,5	95,4
200	93,0	93,0
250	89,9	89,9
300	86,4	86,4
350	82,4	82,4
400	78,0	78,0

Опыты по совместному разряду ионов кадмия и водорода из растворов $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, проведенные в нашей лаборатории А. И. Матанцевым, также находятся в согласии с уравнением (7) (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

$C_{\text{CdSO}_4} = 0,125 \text{ г экв/л}, t^\circ = 25^\circ, D_k = 0,005 \text{ А/см}^2$

$C_{\text{H}} \cdot \frac{\text{г экв}}{\text{л}}$	$A_{\text{Cd}} \%$ эксп.	$A_{\text{Cd}} \%$ вычисл., при $B_1 = B_2 = 47,8$ $k_3 = 0,0008$
1,93	95,2	95,8
3,95	90,4	91,1
5,92	86,2	86,2
8,03	82,0	81,0
10,4	73,1	73,1

3. Обратимый электролиз

При переходе к рассмотрению распределения тока в обратимом электролизе необходимо в основном уравнении (5) положить: $f' = f_1$.

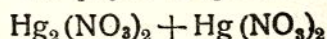
* При подстановке в уравнение (7) концентрация H_2SO_4 пересчитывалась на грамм-эквиваленты в 1 л.

$f'' = f_2$ и $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$, что вытекает из самого определения такого рода электролиза. Тогда:

$$\lim \left| \frac{A_1}{A_2} \right|_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon_1 = \varepsilon_2} = \frac{c_1 n_1 f_1 \left(\frac{1}{k_1''} e^{+\gamma_1'' \beta_2} + f_2 b_2 \right)}{c_2 n_2 f_2 \left(\frac{1}{k_1'} e^{+\gamma_1' \beta_1} + f_1 b_1 \right)}. \quad (8)$$

Для проверки уравнения (8) мы лишены возможности выбрать точно отвечающий ему конкретный пример, поскольку обратимый электролиз, строго говоря, осуществлен быть не может. Однако, как показывает эксперимент¹⁰, разряд ионов ртути из растворов простых солей ее протекает, даже при относительно больших плотностях тока, с весьма малой и только концентрационной поляризацией, которая к тому же значительно снижается при энергичной циркуляции раствора.

С этой точки зрения особенно интересным случаем является весьма близкий к обратимому совместный разряд различных катионов одного и того же металла — ртути. Так, Абеггом¹² было экспериментально установлено, что ртуть из равновесных растворов



растворяется и осаждается, деля ток прямо пропорционально брутто-концентрациям ионов Hg_2^{++} и Hg^{++} , т. е., что

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_{\text{Hg}_2^{++}}}{c_{\text{Hg}^{++}}}.$$

Эта зависимость может быть легко получена из уравнения (8). В самом деле, ионы Hg_2^{++} и Hg^{++} несут одинаковый заряд, т. е. в уравнении (8) нужно положить $n_1 = n_2$. Коэффициенты диффузии их довольно близки друг другу, т. е. $b_1 = b_2$. Кроме того, так как разряд ионов ртути в необратимом электролизе протекает без заметного замедления (т. е. отсутствует всякая химическая поляризация), то константы скоростей перескока электрона весьма велики (k_1' и k_1'') и по сравнению с другими членами уравнения (8) могут считаться бесконечно большими, благодаря чему уравнение (8) примет вид:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2}.$$

Резюме

На основе теории замедленного разряда, развитой Фольмером, акад. А. Н. Фрумкиным и Герней, дан вывод уравнения распределения тока между различными сортами ионов, одновременно разряжающимися на электроде, для случаев обратимого и необратимого электролиза.

Из выведенного уравнения получены зависимости, экспериментально наблюдаемые Зауэрвальдом для совместного разряда ионов цинка и меди, Крейтцфельдом для совместного разряда ряда других металлических пар, Рентгеном и Хегелем для совместного разряда ионов цинка и водорода, Федотьевым и нами для разряда ионов кадмия и водорода и Абеггом для совместного разряда ионов ртути различной валентности.

Свердловск. Уралфизхим.
лаборатория Электрохимии.

Поступило в Редакцию
10 ноября 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., 150, 209, 1930.
2. R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc., 134, 137, 1931.
3. A. Frumkin, Z. physik. Chem., 164, 121, 1933.
4. O. Essin, Z. physik. Chem., 166, 270, 1933.
5. M. Volmer, Sow. Phys., 4, 349, 1933.
6. O. Essin, Z. physik. Chem., 164, 87, 1933.
7. P. Sauerwald, Z. anorg. Chem., 111, 243, 1920, а также аналогичная работа W. Creutzfeld, ibid., 121, 24, 1922 с другими металлическими парами.
8. П. Федотьев, Электролиз в металлургии, В. I, 101—103, 1933.
9. P. Röntgen u. H. Högel, Metall u. Erz., 25, 291, 319, 1928.
10. Le Blanc, Abhand. d. Bunsen Ges., 3, Halle, 1910; M. Volmer, Sow. Phys., 4, 355, 1933.
11. R. Abegg, Z. Elektrochem., 12, 457, 1906.

ÜBERSPANNUNGSTHEORIE UND GEMEINSAME ENTLADUNG DER IONEN

Von O. Essin

Zusammenfassung

Von der Überspannungstheorie, die von Volmer, Frumkin und Gurney entwickelt wurde, ausgehend, wird die Ableitung der Gleichung für Stromverteilung zwischen verschiedenen, gleichzeitig an der Elektrode entladenden Ionen für nichtumkehrbare, bzw. umkehrbare Elektrolyse gegeben.

Aus der erhaltenen allgemeinen Gleichung kann man leicht die Beziehungen finden, die P. Sauerwald für gemeinsame Entladung der Zn^{++} und Cu^{++} Ionen, W. Creutzfeld für eine Reihe von Metallpaaren, P. Röntgen und H. Högel für gemeinsame Entladung der Zn^{++} und H^+ Ionen, P. Fedotieff und wir für Ni^{++} und H^+ Ionen, wir für Cd^{++} und H^+ Ionen und R. Abegg für gemeinsame Abscheidung, bzw. Auflösung der Hg_2^{++} und Hg^{++} Ionen konstatiert haben.

Sverdlovsk, Elektrochem. Laborat.
d. Ural. Physikal. Chem. Forschungsinstitut