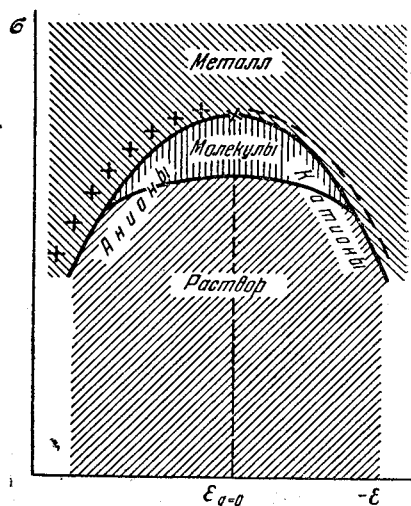


О РОЛИ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА В НЕОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Л. И. Антропов

При рассмотрении электродных процессов обычно используются равновесные потенциалы и потенциалы электродов под током или стационарные потенциалы (преимущественно при исследовании коррозии металлов). Сопоставление потенциалов под током и равновесных потенциалов позволяет получить сведения о роли диффузии, природе замедленной стадии электрохимической реакции и т. д. Сопоставление стационарного и равновесного потенциалов дает возможность судить о степени пассивации металла, роли анодного и катодного процессов при коррозионном разрушении и т. д.

Рис. 1. Изображение электрокапиллярной кривой с указанием заряда металла и областей преимущественной адсорбции анионов, катионов и молекулярных веществ



В этой статье показывается, что более полная картина электродных явлений может быть получена при учете также и потенциала нулевого заряда (нулевой точки металла), который уже использовался в отдельных случаях, при рассмотрении явлений перенапряжения [1] и электровосстановления органических соединений [2].

Нулевая точка разграничивает, как известно, области потенциалов, отвечающих положительно и отрицательно заряженным поверхностям металла, а вместе с тем и области преимущественной адсорбции анионов и катионов. Ее положением определяется также и область потенциалов, внутри которой способны адсорбироваться молекулярные вещества. Для ртути, например, нулевая точка лежит при потенциале $-0,21$ В по водородной шкале (рис. 1). При потенциалах более положительных чем $-0,21$ В, т. е. слева от нулевой точки (в области положительно заряженной поверхности металла), должна наблюдаться преимущественная адсорбция анионов. Их поверхностная концентрация растет по мере удаления от максимума электрокапиллярной кривой. Справа — в области потенциалов более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда, — должна наблюдаться преимущественная адсорбция катионов, облегчаю-

щаяся по мере увеличения отрицательного заряда металла. В области потенциалов, примыкающих к нулевой точке, обычно адсорбируются молекулярные вещества; при удалении от максимума электрокапиллярной кривой в ту или иную сторону их поверхностная концентрация уменьшается и может сделаться равной нулю (потенциал десорбции).

Картина, подобная описанной, должна наблюдаться и на других металлах с той разницей, что положения нулевых точек будут, конечно, иными, чем в случае ртути.

Из изложенного следует, что отклонение электродного потенциала, при котором совершается тот или иной процесс, от нулевой точки металла электрода должно определять поверхностные концентрации как прямых участников реакции, так и веществ, способных влиять на ее ход. Это обстоятельство будет сказываться на протекании самых различных процессов, в том числе и на электровыделении водорода, электрокристаллизации металлов, коррозии металлов и электровосстановлении органических веществ. Исходные данные, необходимые для выяснения характера влияния положения нулевой точки на ход перечисленных процессов, собраны в табл. 1. В ней указаны величины нормальных потенциалов (ϵ°), потенциалов нулевых зарядов ($\epsilon_{q=0}$), стационарных потенциалов (ϵ_s) и катодных потенциалов при выделении водорода (H_{ϵ_i} — при плотности тока $1 \cdot 10^{-2}$ А/см²) и соответствующих металлов (Me_{ϵ_i} — при технических плотностях тока).

Таблица 1

Металл	ϵ°	$\epsilon_{q=0}$	ϵ_s	H_{ϵ_i}	Me_{ϵ_i}
Ni	-0,23	$\pm 0,0$	-0,027	-0,61	-0,75
Zn	-0,762	-0,63	-0,750	—	-0,90
Ag	+0,800	+0,05	+0,216	—	+0,75
Cd	-0,402	-0,9	-0,487	-0,90	-0,41
Pt(H ₂)	$\pm 0,00$	+0,28	—	-0,30	—
Hg	+0,86	-0,21	—	-1,20	—
Tl	-0,336	-0,80	-0,35	-0,71	—
Pb	-0,127	-0,67	-0,33	-1,05	-0,2

Примечание. При составлении таблицы величины потенциалов нулевых зарядов были взяты из работ ряда авторов [3], нормальные потенциалы — из справочника [4], стационарные потенциалы — из работы Г. В. Акимова и Г. Б. Кларк [5] (Ni, Zn, Ag, Cd) и из данных нашей лаборатории (Tl, Pb)*, катодные потенциалы при выделении металлов — из монографии Н. А. Изгарышева [6] и руководства В. И. Лайнера и Н. Т. Кудрявцева [7], катодные потенциалы при выделении водорода были измерены в нашей лаборатории.

Роль потенциала нулевого заряда металла в явлениях перенапряжения

Представление о потенциале нулевого заряда металла неоднократно [1] привлекалось при истолковании влияния добавок на перенапряжение водорода.

На рис. 2 сопоставлены катодные потенциалы при выделении водорода (перенапряжение) и потенциалы нулевых зарядов металлов, служащих катодами. Рисунок показывает, что одна величина катодного потенциала еще не позволяет сделать каких-либо заключений о природе преимущественно адсорбирующихся частиц. Так, например, можно было бы ожидать, что на таллии, катодный потенциал которого значительно отрицательнее, чем платины, должна идти преимущественная адсорбция катионов. В действительности, как это вытекает из взаимного расположения H_{ϵ_i} и $\epsilon_{q=0}$, на таллии должны адсорбироваться, вплоть до самых высоких плотностей тока, анионы, а на платине, даже при незначительных токах, — катионы. Из того же рисунка следует, что на никеле, серебре, платине, ртути и

* Эти и другие измерения, использованные в настоящем сообщении, были произведены В. В. Листопадным.

свинце практически при всех значениях плотности тока, за исключением весьма малых величин, будет происходить избирательная адсорбция катионов. На таллии, напротив, до весьма больших плотностей тока должны адсорбироваться, главным образом, анионы; лишь после плотности тока, большей чем $1 \cdot 10^{-2}$ А/см², следует ожидать адсорбции катионов. На кадмии в области обычных плотностей тока должна совершаться преимущественная адсорбция поверхностно-активных молекулярных добавок.

Таким образом, учет потенциала нулевого заряда металла и сопоставление его величины со значением катодного потенциала позволяет заранее определить ту группу добавок, которая должна наиболее заметно адсорбироваться поверхностью

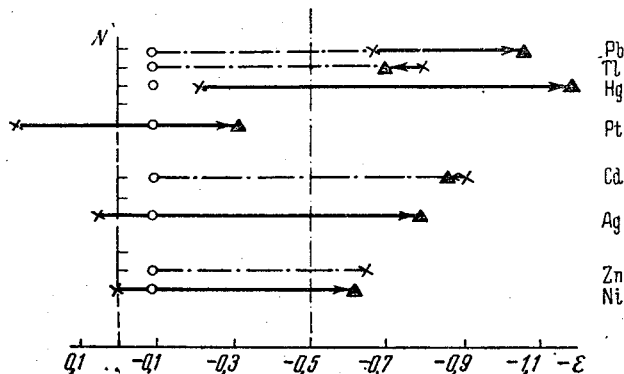


Рис. 2. Взаимное расположение величин катодных потенциалов при выделении водорода на различных металлах (N_{ϵ_i} — ▲) и их потенциалов нулевых зарядов ($\epsilon_{q=0}$ — ×). Значения N_{ϵ_i} получены в 0,1N серной кислоте при плотности тока $1 \cdot 10^{-2}$ А/см²

катода и оказывать влияние на величину перенапряжения. При этом, если $\epsilon_{q=0} > N_{\epsilon_i}$, то следует ожидать преимущественной адсорбции катионов, если $\epsilon_{q=0} < N_{\epsilon_i}$, то преимущественно адсорбируются анионы и, наконец, при близких $\epsilon_{q=0}$ и N_{ϵ_i} — молекулярные добавки:

Роль потенциала нулевого заряда при электрокристаллизации металлов

На рис. 3 показано взаимное расположение нулевых точек и катодных потенциалов при электролитическом выделении никеля, цинка, серебра, кадмия, таллии и свинца из растворов их простых солей. Из рисунка следует, что катодные потенциалы при выделении никеля и цинка сдвинуты вправо от нулевой точки соответствующего металла ($\epsilon_{q=0} > N_{\epsilon_i}$) и отвечают отрицательно заряженным поверхностям металла. Поэтому следует ожидать, что при выделении указанных металлов природа аниона применяемой соли не должна иметь особого значения. Величина поляризации и структура электролитических осадков могут быть в этом случае изменены, вероятно, путем введения катионных добавок, а для цинка — также и молекулярных (для него $\epsilon_{q=0}$ не очень далек от N_{ϵ_i}). Напротив, при осаждении серебра, кадмия, таллии и свинца, катодные потенциалы которых лежат левее нулевых точек ($\epsilon_{q=0} < N_{\epsilon_i}$ и поверхность металла заряжена положительно), природа аниона должна играть решающую роль. Для перечисленных металлов при подборе добавок в гальваническую ванну следует в первую очередь обратить внимание на вещества, содержащие поверхностно-активные анионы.

Богатый опыт гальванотехники подтверждает эти положения [7]. Достаточно хорошо известно, что именно при кадмировании и свинцевании приходится обращать особое внимание на природу аниона соли,

в то время как при никелировании последняя не играет существенной роли*. Литературные данные по выделению таллия [8] также говорят о значительном влиянии природы аниона на структуру и катодный потенциал.

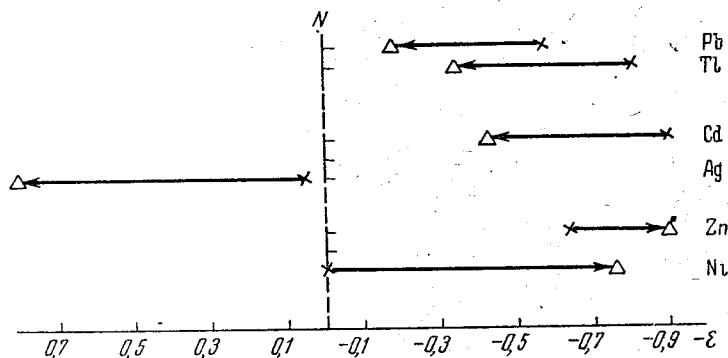


Рис. 3. Взаимное расположение катодных потенциалов при выделении различных металлов ($M\epsilon_2$ — Δ) и их потенциалов нулевых зарядов ($\epsilon_{q=0}$ — $\times$). Значения $M\epsilon_2$ относятся к составам и плотностям тока, применяемым в промышленности

Роль потенциала нулевого заряда в явлениях коррозии

Как уже упоминалось, сравнение нормальных потенциалов металлов с их стационарными потенциалами в различных водных средах позволяет выяснить степень пассивации и прочность пассивирующей пленки [9]. Поскольку концентрация ионов металла, отвечающая стационарному потенциалу, значительно ниже 1 г-иона в литре, естественно, что в отсутствие пассивирующей пленки ϵ_s должен быть отрицательнее ϵ^0 ; обратное соотношение указывает на заметную пассивацию.

Сопоставление потенциала нулевого заряда данного металла с его стационарным потенциалом позволяет получить дополнительные сведения о коррозионном процессе. На рис. 4 нанесены значения нормальных и стационарных потенциалов, а также потенциалов нулевых зарядов. Рисунок показывает, что в случае кадмия, ртути, таллия и свинца при потенциалах, отвечающих коррозионному процессу, поверхность металла обладает высоким положительным зарядом, что практически исключает адсорбцию катионов. Здесь скорость коррозионного процесса должна в первую очередь зависеть от природы присутствующих в растворе анионов. Природа катионов, не вступающих в электрохимическое взаимодействие с корродирующим металлом, не играет какой-либо роли. Поиски ингибиторов для перечисленных металлов должны быть направлены поэтому в сторону веществ, содержащих поверхностно-активные анионы. При коррозии никеля, цинка и ряда других металлов следует ожидать, судя по характеру взаимного расположения стационарных потенциалов и нулевых точек (рис. 4), обратной картины — эффективными должны быть добавки катионного типа.

Изложенное справедливо лишь в случае коррозии чистых металлов. Практически более важен процесс коррозии технических металлов, идущий за счет работы гальванических микроэлементов. Скорость коррозии в этом случае лимитируется либо катодным процессом, либо анодным, либо, наконец, осуществляется так называемый смешанный контроль, когда интенсивность коррозионного разрушения зависит от

* Необходимо, однако, отметить, что по некоторым данным природа аниона сказывается на величине поляризации при выделении цинка [7].

обеих частных реакций [9]. Обычно принимается, что заметное воздействие анионов на скорость коррозии служит доказательством анодного контроля; преимущественное влияние катионов, напротив, указывает на основную роль катодного процесса. В то же время в литературе не раз отмечалось, что это предположение не всегда согласуется с опытными данными [10]. Так, например, при протекании коррозии за счет работы гальванического микроэлемента, характеризующегося малой анодной поляризацией и высоким перенапряжением водорода, часто наибольшее действие оказывают анионные добавки, тогда как следовало

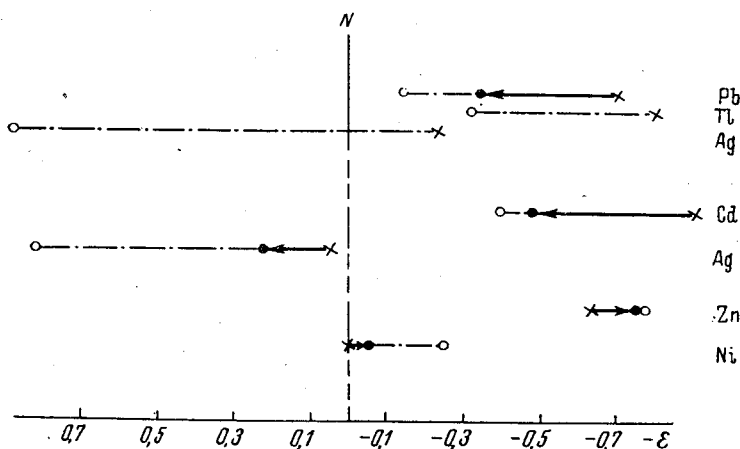


Рис. 4. Взаимное расположение потенциалов нулевых зарядов ($\epsilon_{q=0}$ — $\times$), нормальных (ϵ_0 — $\circ$) и стационарных (ϵ_s — $\bullet$) потенциалов различных металлов. Данные по стационарным потенциалам относятся к 0,1 N NaOH (никель, серебро, кадмий), 0,5 N NaCl (цинк) и 0,1 N H₂SO₄ (свинец, таллий)

бы ожидать катодного контроля и заметного влияния катионов. Известны также и обратные случаи — заметное влияние катионов при коррозии с анодным контролем.

При учете потенциалов нулевых зарядов металлов и сопоставления их с соответствующими стационарными потенциалами эти результаты получают естественное толкование. Теоретически мыслимы все четыре возможных случая:

а) преимущественная адсорбция анионов на анодных и катодных участках, что реализуется при следующих условиях:

$$1^{\epsilon_{q=0}} < 1^{\epsilon_s} \quad \text{и} \quad 2^{\epsilon_{q=0}} < 2^{\epsilon_s};$$

б) преимущественная адсорбция катионов на катодных и анодных участках, что реализуется при следующих условиях:

$$1^{\epsilon_{q=0}} > 1^{\epsilon_s} \quad \text{и} \quad 2^{\epsilon_{q=0}} > 2^{\epsilon_s};$$

в) преимущественная адсорбция катионов на катодных участках и анионов на анодных участках, что реализуется при следующих условиях:

$$1^{\epsilon_{q=0}} > 1^{\epsilon_s}, \quad 2^{\epsilon_{q=0}} < 2^{\epsilon_s};$$

г) преимущественная адсорбция анионов на катодных участках и катионов на анодных участках, что реализуется при следующих условиях:

$$1^{\epsilon_{q=0}} < 1^{\epsilon_s}, \quad 2^{\epsilon_{q=0}} > 2^{\epsilon_s}.$$

В качестве примера приведены модели (рис. 5), построенные на основании рис. 4 и иллюстрирующие на конкретных металлах два последних возможных случая.

Изложенный здесь подход к изучению процессов коррозии кратко может быть сформулирован следующим образом.

Сопоставление стационарных потенциалов двух металлов, образующих ведущую к коррозии гальванопару, позволяет определить, какой из них играет роль катода, какой — анода. Сопоставление величин перенапряжения водорода на катодном металле и поляризации при растворении анодного металла позволяет установить, какой процесс является определяющим. Сопоставление потенциала нулевого заряда и стационарного

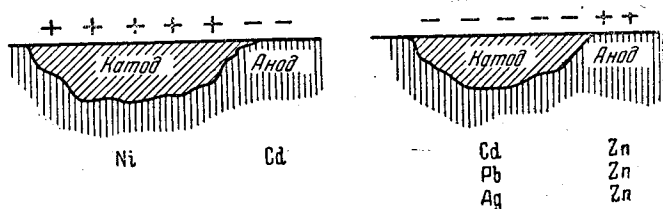


Рис. 5. Модели микроэлементов, иллюстрирующие различные случаи избирательной адсорбции на катодных и анодных участках гальванической пары

$$\begin{aligned} 1\varepsilon_{q=0} &> 1\varepsilon_s & 1\varepsilon_{q=0} &< 1\varepsilon_s \\ 2\varepsilon_{q=0} &< 2\varepsilon_s & 2\varepsilon_{q=0} &> 1\varepsilon_s \end{aligned}$$

потенциала металлов дает возможность определить природу преимущественно адсорбирующихся частиц, т. е. установить группу веществ, среди которых следует искать наиболее эффективных ингибиторов. Необходимо отметить, что в свете сформулированных здесь положений, для предохранения данного металла от коррозии важно знание химического состава его, так как способ защиты (тип добавок) будет определяться природой примесей.

Роль потенциала нулевого заряда металла при электровосстановлении органических соединений

Этот вопрос обсуждался нами ранее [2]; высказанные в то время соображения могут быть дополнены и детализированы в связи с новыми данными по потенциалам нулевых зарядов.

Значительный интерес представляет электровосстановление трудно восстанавливаемых органических веществ, таких как альдегиды, кетоны и кислоты. Большинство литературных данных указывает на то что процесс восстановления подобных соединений начинается не ранее чем будет достигнут катодный потенциал порядка $-0,6 \div -0,8$ В по водородной шкале. На рис. 6 схематически показано взаимное расположение потенциалов нулевых зарядов различных металлов и области потенциалов, отвечающей процессу электровосстановления. Совместное рассмотрение рис. 1 и 6 приводит к следующим заключениям.

а) Металлы типа платины, серебра и никеля не могут быть рекомендованы для применения в качестве катодов при восстановлении трудно восстанавливаемых соединений. При их использовании катодные потенциалы, обеспечивающие восстановление, оказываются весьма далекими от соответствующих потенциалов нулевых зарядов. В этих условиях адсорбция молекулярных веществ ничтожна и значительная доля тока (в пределе — весь ток) поэтому будет расходоваться на выделение

водорода. В качестве катодного материала здесь следует использовать металлы, нулевые точки которых расположены вблизи или внутри области потенциалов, отвечающих процессу электровосстановления. Таки-ми металлами являются, как следует из рис. 6, ртуть, цинк, свинец, таллий и кадмий. Литературные данные по электровосстановлению органических соединений подтверждают это положение. Совершенно очевидно, что при помощи аналогичных рассуждений можно прийти к заключению, что металлы типа платины, никеля и серебра могут, судя по величинам их нулевых точек, с успехом применяться при электро-

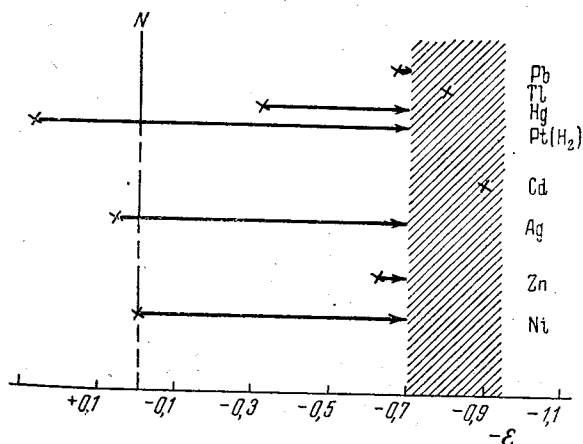


Рис. 6. Взаимное расположение потенциалов нулевых зарядов различных металлов ($\epsilon_{q=0} - \times$) в области потенциалов, отвечающих электровосстановлению трудно восстанавливаемых органических соединений

восстановлению легко восстанавливаемых органических веществ. Таким образом, учет величин потенциалов нулевых зарядов приводит в соответствии с опытом к выводу о существовании избирательного восстановления органических веществ и дает ему естественное объяснение.

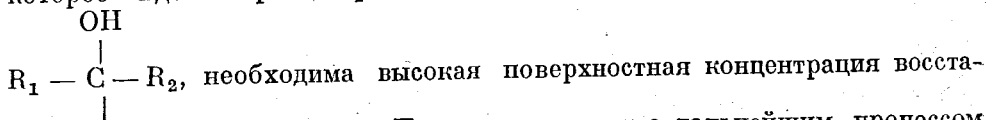
Высказанное ранее [2] предположение о возможности прекращения электровосстановления за счет вытеснения восстанавливающихся частиц из двойного слоя при значительном удалении от потенциала нулевого заряда металла (предельная адсорбционная плотность тока) в недавнее время получило опытное подтверждение. Так, из работы Н. А. Изгарышева и И. И. Арямовой [11] следует, что при одних и тех же катодных потенциалах щавелевая кислота, восстанавливаясь на ртути, свинце и амальгаме свинца, не подвергается восстановлению на платиновом, железном, никелевом и медном катодах. Восстановление приходится на область потенциалов от $-0,3$ до $-0,8$ В, которая включает в себя потенциалы нулевых зарядов ртути ($-0,21$ В) и свинца ($-0,67$ В) и далека от нулевых точек платины, никеля и железа, имеющих положительные значения. В последнем случае поверхностная концентрация органических молекул, повидимому, настолько мала, что катодный процесс сводится лишь к выделению водорода.

В диссертации Н. Т. Ваграмян [12] было показано, что деполаризующее действие фенилгидроксиламина уменьшается по мере удаления потенциала от нулевой точки платины, служившей катодом.

Т. А. Крюковой [13] удалось экспериментально обнаружить полное прекращение электровосстановления ионов персульфата на ртутном капельном электроде при сдвиге потенциала в отрицательную сторону по сравнению с нулевой точкой ртути. Т. А. Крюкова приходит к следующему выводу: «Из наших опытов видно, что появление вызванного действием поля электрохимического барьера приводит, в определенных условиях, к полной остановке реакции, несмотря на увеличение наложенной поляризации». Нужно заметить, что подобный вывод был сделан нами ранее [2] на основе учета роли потенциала нулевого заряда в про-

цессах электровосстановления, что, повидимому, осталось неизвестным Т. А. Крюковой.

б) При восстановлении многих органических веществ, наряду с простыми продуктами гидрирования могут получаться также продукты восстановления бимолекулярного типа, так называемые пинаконы. В одной из цитированных работ [2] было указано, что для получения пинаконов, которое идет через образование промежуточных радикалов типа



необходима высокая поверхностная концентрация восстанавливаемого соединения. При этом наряду с дальнейшим процессом восстановления за счет столкновения промежуточного радикала со вторым атомом или ионом водорода, становится возможной встреча подобных радикалов друг с другом и объединение их в бимолекулярный продукт — пинакон. Очевидно, что наиболее высокая поверхностная концентрация будет обеспечиваться при применении в качестве катодов таких металлов, нулевые точки которых лежат или внутри, или в непосредственной близости к области потенциалов, отвечающих процессу восстановления. Рис. 6 показывает, что образование пинаконов лучше всего должно проходить на кадмии, таллии, свинце и цинке; менее вероятен этот процесс в случае ртутного катода (где должны преобладать простые продукты восстановления) и практически невозможен на катодах из платины, никеля или серебра. Самые различные литературные источники подтверждают это положение. Можно сослаться на работу по электровосстановлению сорбиновой кислоты [14], где авторы приходят к выводу, что бимолекулярные продукты получают на катодах из кадмия, цинка, свинца, ртути и олова и не могут быть обнаружены при применении катодов из меди или серебра. По данным Слоттербека [15] наибольшее количество пинакона получается при восстановлении ацетона на свинце, осажденном на медной основе. В недавней диссертации И. И. Арямовой [16] также отмечается, что значительное количество пинакона получается на свинцовом катоде, обновляемом путем обменной реакции с сульфатом меди, насыщающим электролит. Тот же автор отмечает хороший выход пинакона и в случае применения цинковых катодов.

Таким образом, учет потенциала нулевого заряда позволяет установить, какие из металлов целесообразно использовать в качестве катода для проведения реакции электровосстановления в желательном направлении.

Выводы

1. Отмечена целесообразность учета потенциала нулевого заряда металла при рассмотрении необратимых электрохимических процессов.
2. Рассмотрена роль потенциала нулевого заряда при процессах выделения водорода и металлов, при коррозии и при электровосстановлении органических соединений.
3. Показано, что совместное рассмотрение потенциалов, отвечающих данному электрохимическому процессу (катодный потенциал, стационарный потенциал и т. д.) и потенциалов нулевых зарядов, участвующих в нем металлов, позволяет дать истолкование многим опытным закономерностям и выяснить возможные пути воздействия на эти процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 13, 916, 1939; З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 17, 268, 1944; В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, Журн. физ. хим., 21, 201, 1947 и др.
2. Л. И. Антропов, Труды Ереванского политехн. инст. им. К. Маркса, 2, 71, 97, 1946; Труды 2-й Всес. конф. по теор. и прикл. электрохимии, Киев, 138, 1949.
3. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 5, 240, 1934; Изв. АН СССР, ОХН, 3, 223, 1945 и др.
4. Ю. Ю. Лурье. Расчетные и справочные табл. для химиков, Госхимиздат, 1947.
5. Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк, Труды 2-й конф. по коррозии металлов, II, 33, 1943.
6. Н. А. Изгарышев, Электрохимия цветных и благородных металлов, Цветметиздат, 1933.
7. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, I, Металлургиздат, 1943.
8. F. Foerster, Z. anorg. Chem., 50, 71, 1897; O. Brown, S. McGlynn, Trans. Am. Electroch. Soc., 53, 351, 1928.
9. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования металлов, 1945.
10. Н. Hаскегманн, Н. Schmidt, Corrosion, 5, 237, 1949.
11. Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, Журн. общ. хим., 28, 337, 1948.
12. Н. Т. Ваграмян, Электровосстановление в ряду нитробензол — анилин, Кандидатская диссертация, Ереван, 1949.
13. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517, 1949.
14. Ch. Wilson, K. Wilson. Trans. Electroch. Soc., 80, 139, 1941.
15. O. Slotterbeck, Trans. Electroch. Soc., 92, 377, 1947.
16. И. И. Арямова, Электровосстановление кетонов, кандидатская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1950.