

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАДМИЯ В УСЛОВИЯХ САМОРАСТВОРЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ И pH РАСТВОРА ПРИ ПОСТОЯННОЙ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева

Саморастворение металлов в растворах электролитов представляет собой сопряженный процесс, в котором анодное окисление металлических атомов сопровождается и компенсируется катодным восстановлением ионов водорода, молекул кислорода или другого деполяризатора.

В предыдущих работах на примере свинца и никеля было показано [1—3], что саморастворение чистых металлов с однородной поверхностью протекает в условиях водородной деполяризации по электрохимическому механизму. Согласно последнему скорость каждой из одновременно протекающих на электроде нескольких реакций, составляющих сопряженный процесс саморастворения, зависит от величины потенциала электрода и не зависит от протекания других реакций. Взаимная связь между этими реакциями определяется только тем, что каждая из них отдает или получает электроны от электрода и тем влияет на установление скачка потенциала, величиной которого, в конечном счете, определяется каждая из них. При таком механизме знание кинетики электрохимических реакций, составляющих сопряженный процесс саморастворения, дает возможность определить скорость саморастворения и величину стационарного потенциала саморастворяющегося металла.

Применение законов электрохимической кинетики к процессу саморастворения чистых металлов в растворах электролитов находит все большее подтверждение. В последнее время эти представления успешно были использованы при интерпретации результатов саморастворения ртути в условиях кислородной деполяризации [4, 5].

В настоящей работе сделана попытка применить указанные представления к процессу саморастворения кадмия в кислых растворах электролитов. Учитывая электроотрицательную природу этого металла, процесс саморастворения можно представить в виде следующих реакций:



и



Из приведенной схемы следует, что в балансе электрических зарядов, определяющем устойчивость стационарного потенциала кадмия в кислых водных растворах, наряду с реакциями ионизации и осаждения, относящимися к собственным ионам, необходимо учитывать реакцию разряда ионов водорода.

Пользуясь ранее принятыми обозначениями, условия стационарности можно выразить следующим уравнением:

$$F_1 - F_2 = F_3, \quad (3)$$

где F_1 и F_2 — соответственно скорости ионизации и осаждения атомов электродного металла, а F_3 — скорость разряда ионов водорода.

Для правильного подхода к решению поставленной задачи существенным является вопрос о соотношении скоростей различных электродных реакций, составляющих процесс саморастворения. Об одной из этих реакций — выделении водорода — известно [6], что она протекает на кадмиевом электроде с большим перенапряжением. О скорости реакций, относящихся к собственным ионам кадмия (ионизация и осаждение), прямых

надежных экспериментальных данных нет. Однако о порядке величины этих скоростей можно судить по поведению стационарного потенциала этого металла в различных условиях опыта.

Механизм установления и поддержания стационарного потенциала должен быть различным при различном соотношении скоростей рассматриваемых реакций. Принципиально возможны два случая:

1. Скорости образования и осаждения ионов электродного металла велики и значительно превосходят скорость разряда иона водорода. В этом случае, подобно тому как это имело место для свинца, в балансе электрических зарядов на электроде скоростью последней реакции можно пренебречь и уравнение (3) записать в следующем виде:

$$F_1 = F_2. \quad (4)$$

У поверхности электрода будет успевать устанавливаться равновесие относительно собственных ионов, концентрацией которых, в конечном счете, будет определяться величина стационарного потенциала. В этом случае значение стационарного потенциала должно зависеть от условий диффузии ионов металла в объем раствора. Скорость саморастворения, в свою очередь, должна определяться кинетикой выделения водорода и величиной стационарного потенциала и, следовательно, также будет изменяться с изменением условий диффузии.

2. Скорость ионизации атомов металла мала (требует заметной энергии активации) и сравнима с таковой для разряда ионов водорода. В этом случае, подобно тому как это имело место для никеля, обратной реакцией — осаждением ионов металла, — можно пренебречь и уравнение (3) записать в следующем виде:

$$F_1 = F_3. \quad (5)$$

Стационарный потенциал и скорость саморастворения однозначно будут определяться только соотношением скоростей реакций, входящих в уравнение (5), и не должны зависеть от условий диффузии и перемешивания.

В работе [7] исследовалось влияние перемешивания на величину стационарного потенциала кадмия; авторы нашли, что эта величина или совершенно не изменялась в результате перемешивания, или наблюдались небольшие эффекты, обратные по своему знаку ожидаемым. Аналогичные результаты были получены нами.

Мак-Аудей, Уайт и Спунер [8] провели анализ на содержание ионов кадмия у границы раздела металл/раствор. Согласно их данным, после пребывания электрода в течение 2 недель в разбавленном растворе хлорида вблизи электрода была обнаружена концентрация ионов кадмия, почти в 100 раз меньшая, по сравнению с равновесной.

На основании этих данных необходимо признать, что установление и поддержание стационарного потенциала на кадмиевом электроде, находящемся в контакте с раствором электролита, осуществляется по второму из рассмотренных механизмов. Предположение [7] о наличии в данном случае особого механизма, поддерживающего равновесную концентрацию ионов электродного металла у его поверхности, не имеет убедительных оснований. Процесс саморастворения кадмия в кислых растворах электролитов в соответствии с уравнением (5) полностью должен определяться кинетикой реакций ионизации атомов металла и разряда ионов водорода. Изменение кинетики этих реакций с изменением состава раствора неизбежно должно приводить к изменению скорости саморастворения и величины стационарного потенциала.

Интерес, проявленный к кадмию в данном исследовании, определялся положением точки нулевого заряда этого металла, которая, как известно, лежит далеко в отрицательной области [9]. Благодаря последнему обстоятельству поверхность кадмия в рассматриваемых условиях саморастворения заряжена положительно. Как известно из многочисленных работ в области электрокапиллярных явлений, знак заряда поверхности металла оказывает существенное влияние на взаимодействие электрода с раствором и строение двойного электрического слоя на границе металл/раствор. В то время как в случае отрицательно заряженных поверхностей

взаимодействие электрода с присутствующими в растворе ионами, как правило, определяется силами электростатического притяжения и отталкивания, в случае поверхностей, заряженных положительно, необходимо учитывать силы специфического взаимодействия между поверхностным слоем атомов металла и анионами раствора. Как показали наши исследования [6], специфическая абсорбция анионов на поверхности электрода приводит к изменению структуры двойного слоя и распределения потенциала на границе металл/раствор. Все это должно сказаться на скоростях интересующих нас электродных реакций — разряда ионов водорода и ионизации металлических атомов, а в результате и на кинетике саморастворения и значении стационарного потенциала. При рассмотрении зависимости скорости саморастворения и стационарного потенциала кадмиевого электрода от состава раствора необходимо, следовательно, принимать во внимание не только изменение концентрации ионов водорода, но и изменение концентрации и природы и присутствующих в растворе анионов.

Влияние концентрации и природы анионов на процесс саморастворения металлов неоднократно наблюдалось на опыте. Известно, что коррозия некоторых металлов в кислых растворах зависит не только от концентрации водородных ионов, но и от концентрации и природы присутствующих в растворах анионов. Особенно заметное влияние на коррозию оказывают галогенидные ионы. В частности, в многочисленных работах показано ускоряющее действие иона хлора на коррозию ряда металлов. В то же время имеются данные, показывающие, что ион иода с успехом может применяться в качестве ингибитора при коррозии железа и стали. В последние годы появились работы, посвященные выяснению механизма ингибирующего действия этого иона. З. А. Иофа и Л. А. Медведева [10], исследуя влияние ионов иода на скорость растворения железа в кислых растворах, пришли к выводу, что в этих условиях на электроде образуется пленка из химического соединения иода с железом, которая пассивирует поверхность металла, покрывая ее невидимым слоем.

Имеются некоторые данные, указывающие на влияние концентрации и природы аниона на скорость саморастворения и величину стационарного потенциала кадмия в водных растворах электролитов [7].

В настоящей работе была поставлена задача — выяснение механизма саморастворения кадмия и установление зависимости между кинетикой этого процесса и кинетикой сопряженных реакций.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в приборе, схематическое изображение которого показано на рис. 1. Кадмиевый электрод, с которым проводились измерения, помещался в ячейке *A*; в ячейке *B* находился вспомогательный электрод, служивший анодом при поляризации; потенциал измерялся против обратимого водородного электрода в том же растворе, помещавшемся в ячейке *C*. Для того чтобы исключить влияние посторонних деполяризаторов, все опыты проводились в атмосфере водорода при закрытом кране *K*, отделявшем анодное пространство от катодного. Раствор в ячейках *A* и *C* насыщался электролитическим водородом, подвергавшимся предварительной очистке по методу, описанному ранее [6]. В качестве электродов использовались стержни из спектрально чистого кадмия; метод очистки и приготовления электродов описаны нами в предыдущей статье [6]. Для приготовления растворов использовалась вода двойной дистилляции. Химически чистые HCl и H_2SO_4 перед употреблением подвергались дополнительной очистке путем перегонки. KCl очищался двукратной перекристаллизацией. Раствор электролита перед введением в основную ячейку помещался в ячейку *M*, где подвергался предварительной катодной поляризации с вспомогательным кадмиевым электродом и насыщался водородом. После помещения испытуемого кадмиевого электрода в ячейку *A* туда вводился раствор из ячейки *M*, который затем в течение 6 час. насыщался водородом, при одновременной катодной поляризации электрода.

Для всех опытов был установлен один и тот же порядок измерений: вначале снималась кривая перенапряжения водорода, затем ток выключался и определялось значение стационарного потенциала. После этого снималась анодная $\varphi - \lg i$ кривая. Воспроизводимость результатов измерений во всех случаях была удовлетворительной. Типичная кривая, полученная в результате этих измерений, приведена на рис. 2.

Пунктирная горизонтальная линия, отделяющая катодную область от анодной, совпадает со значением стационарного потенциала. Выше этой линии расположена катодная кривая, характеризующая зависимость скорости выделения водорода от потенциала. Типичный для кадмиевого электрода перепад катодной кривой, обозначенный на рисунке в виде $\Delta\eta$, обязан своим происхождением адсорбции анионов, увеличивающей скорость катодного процесса. Анодная кривая расположена на рисунке ниже линии стационарного потенциала.

Скорость саморастворения определялась по количеству ионов кадмия, перешедших в раствор за определенный промежуток времени. Последнее находилось полярографическим методом. Рассчитанная в единицах электрического тока, найденная экспериментально скорость саморастворения во всех случаях удовлетворительно совпадала с плотностью тока, соответствующего пересечению катодной и анодной поляризационных кривых.

Из этого совпадения однозначно следует, что саморастворение кадмия в исследованных нами растворах осуществлялось по электрохимическому механизму.

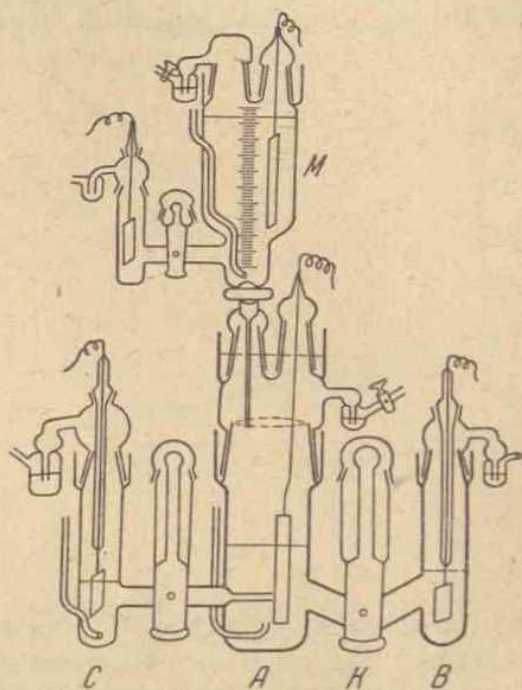


Рис. 1

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В проведенных опытах была исследована зависимость скорости катодного и анодного процессов на кадмиевом электроде, величины стационарного потенциала и скорости саморастворения этого металла от концентрации электролита.

Влияние концентрации кислоты было исследовано на примере растворов H_2SO_4 и HCl . В случае растворов H_2SO_4 кривые перенапряжения водорода и значения стационарных потенциалов были измерены при пяти различных концентрациях (10,0; 1,0; 0,1; 0,01 и 0,001 N), а анодные кривые только при первых трех. В опытах с растворами HCl концентрация изменялась от 0,001 до 6,5 N . Результаты, полученные в опытах с серной кислотой, после приведения их к одному и тому же потенциалу помещены на рис. 3. На рис. 4 и 5 приведены результаты, показывающие зависимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала кадмия в тех же растворах.

Как видно из данных рис. 3, точки, характеризующие скорость анодного процесса при различных потенциалах в 1,0 и 0,1 N растворах H_2SO_4 , удовлетворительно укладываются на одну и ту же тафелевскую прямую с наклоном, равным 0,030. Стационарные потенциалы для более разбавленных растворов (0,01 и 0,001 N), также хорошо совпадают с экстраполированным продолжением той же прямой. Таким образом, в растворах серной кислоты с содержанием последней от 1,0 до 0,001 N скорость анодного растворения кадмия не зависит от концентрации раствора. Наблюдаемое изменение скорости саморастворения и величины стационарного потенциала целиком определяются соответствующим изменением скорости катодного процесса разряда ионов водорода. Катодные кривые, в отличие от анодных, очень сильно смещаются одна относительно

другой с изменением концентрации: чем выше концентрация кислоты, тем больше соответствующая катодная кривая смещена в анодную сторону, и, следовательно, тем больше сдвинут в том же направлении потенциал, при котором она пересекает анодную кривую. В конечном счете, это обуславливает наблюдаемую концентрационную зависимость для стационарного потенциала и скорости саморастворения кадмия. Увели-

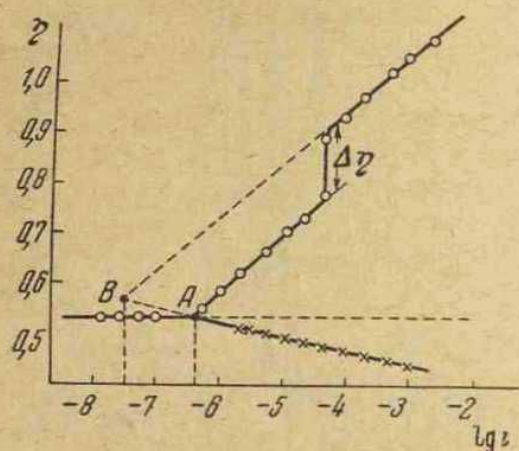
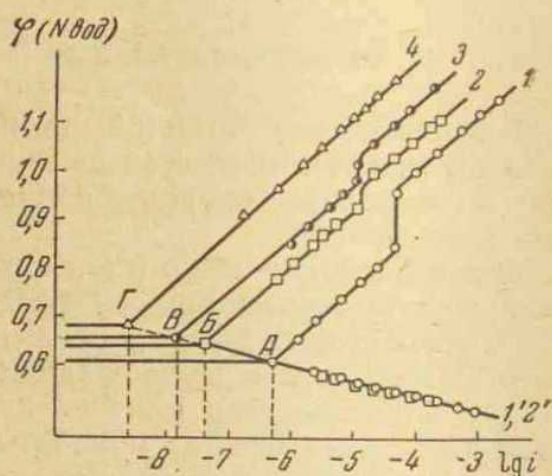


Рис. 2

чение скорости выделения водорода с увеличением концентрации кислоты в первую очередь является следствием повышения концентрации ионов водорода. Однако, как видно из рис. 2 и 3, это не является единственной причиной сдвига катодных кривых с концентрацией. В случае кадмия необходимо принимать во внимание также изменение этой реакции с адсорбцией анионов. Значение этого эффекта хорошо видно из кривых, приведенных на рис. 2. В отсутствие адсорбции анионов катодная кривая, сохраняя прямолинейный ход во всем исследованном интервале плотностей тока, должна была бы пересечь анодную кривую в точке В. Вызываемое адсорбцией увеличение скорости выделения водорода приводит к смещению точки пересечения в сторону более положительных потенциалов и больших плотностей тока (точка А). В случае 1,0 N серной кислоты это соответствует увеличению скорости саморастворения почти в 8,5 раза.

Рис. 3. Зависимость логарифма скоростей катодного выделения водорода и анодного растворения металла на кадмиевом электроде от потенциала в растворах различных концентраций. 1, 2, 3 и 4 — катодные кривые, относящиеся соответственно к растворам 1,0, 0,10, 0,01 и 0,001 N концентраций. 1' и 2' — анодные кривые, полученные при первых двух концентрациях: ○ — данные, относящиеся к 1,0 N H₂SO₄, и □ — данные, относящиеся к 0,1 N H₂SO₄. А, Б, В и Г — значения стационарных потенциалов и токов саморастворения, относящихся соответственно к тем же концентрациям



Зная зависимость скорости выделения водорода от концентрации кислоты и используя уравнение (5), можно получить соответствующую зависимость для величины стационарного потенциала и скорости саморастворения кадмия, которая, как было показано нами ранее, будет иметь следующий вид [11]:

$$\varphi_{\text{ст}} = \frac{bb'}{b+b'} \lg [H^+] + \frac{bb'}{b+b'} \left(\frac{1}{b} - \frac{F}{RT} \right) \psi_1 + \text{const}, \quad (6)$$

где b и b' — соответственно значения наклонов полулогарифмических кривых для катодного и анодного процессов; ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла. В обычных условиях ψ_1 характеризует степень диффузности двойного электрического слоя. Однако в случае заметной специфической адсорбции заряженных частиц

величина этого потенциала должна определяться в основном количеством адсорбированных ионов. Естественно предположить, как это сделано в работе З. А. Иофа, Б. Н. Кабанова, Е. М. Кучинского и Ф. Чистякова [12], что величина дополнительного ψ_1 -потенциала, возникающего в результате адсорбции анионов поверхностью, пропорциональна наблюдаемому перепаду перенапряжения между верхней и нижней ветвями соответствующей кривой. Изменение последней величины с концентрацией кислоты приведено в табл. 1.

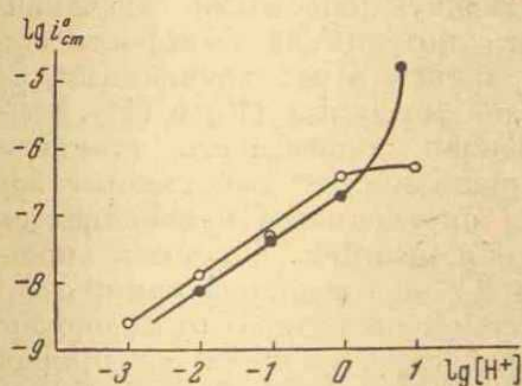


Рис. 4. Зависимость скорости саморастворения кадмия от концентрации кислоты в логарифмической шкале. ○ — в растворах H_2SO_4 ; ● — в растворах HCl

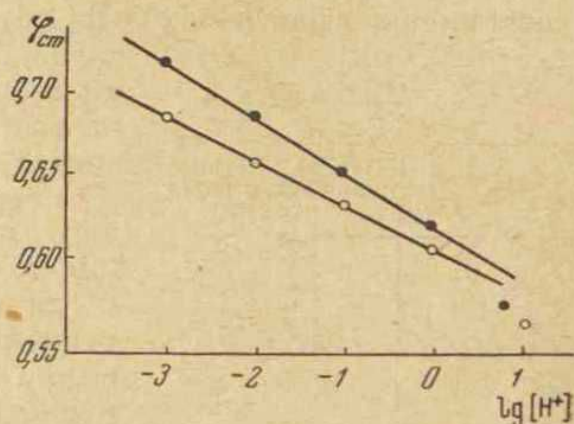


Рис. 5. Зависимость величины стационарного потенциала кадмия от логарифма концентрации кислоты. ○ — в растворах H_2SO_4 ; ● — в растворах HCl

Наблюдаемая в этом случае зависимость в первом приближении может быть выражена следующим уравнением

$$\Delta\eta = A + \mu \lg [SO_4''],$$

где A и μ — постоянные.

При этих условиях, принимая во внимание изложенное выше, можно записать

$$\psi_1 = \lg [SO_4'']^\mu = \lg [H^+]^{\mu_1}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6) и делая некоторые преобразования, получим уравнение, непосредственно связывающее величину стационарного потенциала с концентрацией водородных ионов в растворе

$$\varphi_{ст} = \frac{bb'}{b+b'} \lg [H^+]^\beta + \text{const.} \quad (8)$$

Подобным же образом можно получить уравнение, связывающее скорость саморастворения с концентрацией, которое будет иметь вид:

$$v = k [H^+]^{\frac{b}{b+b'}\beta}. \quad (9)$$

По нашим опытным данным для растворов H_2SO_4 $b = 0,115$, $b_1 = 0,030$ и $\beta = 1,087$.

Подставляя эти значения в уравнение (8) и (9), получим

$$\varphi_{ст} = 0,028 \lg [H^+] + \text{const.} \quad (10)$$

$$v = k [H^+]^{0,790}. \quad (11)$$

Зная стационарный потенциал и скорость саморастворения для одной концентрации, можно, пользуясь этими уравнениями, вычислить соответ-

ствующие величины для других концентраций. Результаты таких расчетов приводятся в табл. 2.

Входящая в уравнения (8) и (9) величина β , зависящая от природы аниона и, в первую очередь, от его адсорбируемости на данном электроде, вычислялась из величины $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \lg [H^+]}\right)_i$ для катодных кривых. При переходе от серной к соляной кислоте постоянная β возрастает с 1,087 до 1,70.

Как видно из табл. 2, в рассматриваемой области концентраций H_2SO_4 и в разбавленных растворах HCl ($\leq 1,0 N$) имеет место удовлетворительное совпадение между опытными значениями стационарного потенциала и скорости саморастворения кадмия и их значениями, рассчитанными по формулам (10) и (11).

Таблица 1

Концентрация H_2SO_4 в г-экв./л	Перепад перенапряжения в вольтах
1,0	0,125
0,1	0,53
0,01	0,20

Рассмотренная зависимость стационарного потенциала и скорости саморастворения целиком определяется изменением скорости катодной реакции. Скорость анодной реакции в этой области концентраций остается не зависящей не только от содержания кислоты в растворе, но и от ее природы.

Как видно из рис. 6, переход от $1,0 N H_2SO_4$ к $1,0 N HCl$ не приводит к сдвигу анодной кривой, хотя катодные кривые при этом заметно различаются между собой.

Картина несколько изменяется при переходе к более высоким концентрациям. В случае H_2SO_4 переход от $1,0$ к $10,0 N$ раствору сопровождается заметным изменением кинетики обеих рассматриваемых электродных реакций (рис. 7). Это изменение проявляется в уменьшении наклона

Таблица 2

Кислота	β	Концентрация г-экв./л	Стационарный потенциал против норм. водородного электрода		Скорость саморастворения в электрических единицах	
			Измерено	Вычислено по ур-нию (10)	Измерено	Вычислено по ур-нию (11)
H_2SO_4	1,087	0,001	-0,686	-0,683	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$
		0,01	-0,656	-0,657	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
		0,10	(-0,631)	(-0,631)	$(1,42 \cdot 10^{-7})$	$(1,42 \cdot 10^{-7})$
		1,00	-0,603	-0,605	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$
		10,0	-0,576	-0,579	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
HCl	1,7	0,001	-0,718	-0,718	—	—
		0,01	-0,686	-0,679	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,23 \cdot 10^{-9}$
		0,10	(-0,640)	(-0,640)	$(2,5 \cdot 10^{-8})$	$(2,5 \cdot 10^{-8})$
		1,0	-0,595	-0,601	$1,66 \cdot 10^{-7}$	$5,14 \cdot 10^{-7}$

катодной кривой и заметном смещении в сторону более положительных потенциалов анодной кривой. Как видно из рис. 4, в результате такого смещения в этой области концентраций наблюдается отклонение соответствующей кривой от своего прямолинейного хода, равносильное уменьшению скорости саморастворения кадмия. В растворах HCl дальнейшее увеличение концентрации проявляется также на кинетике обоих процессов (рис. 8). Однако в этом случае уменьшение наклона катодной кривой делается заметным уже в растворе $1,0 N$ концентрации. Переход

к 6,5 N раствору сопровождается резким ускорением катодного и анодного процессов, вызывающим возрастание скорости саморастворения (рис. 4).

Влияние pH раствора было исследовано в подкисленных растворах KCl при постоянной общей концентрации электролита и различном соотношении между содержанием кислоты и нейтральной соли. Общее содержание электролита в растворе соответствовало 1,0 N концентрации, а содержание кислоты варьировалось от 0,01 до 0,9 N.

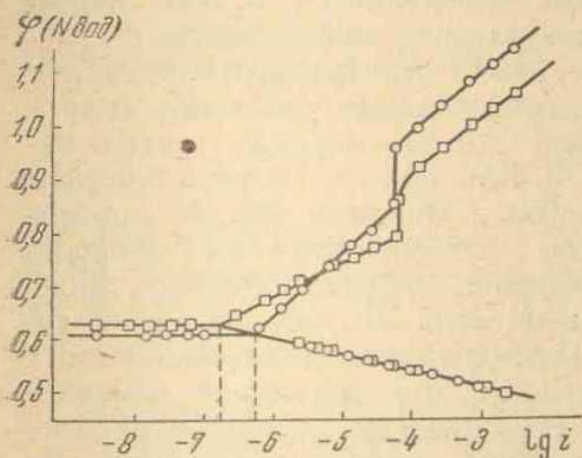


Рис. 6. $\varphi - \lg i$ — кривые для катодного и анодного процессов в растворах: $\bigcirc$ — H_2SO_4 и $\square$ — HCl 1,0 N концентрации

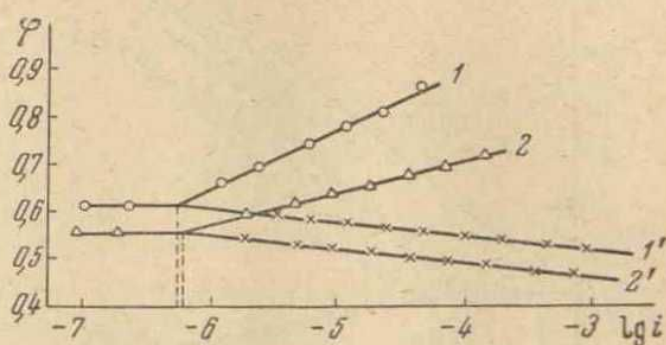


Рис. 7. Зависимость логарифма скоростей катодного и анодного процессов в растворах H_2SO_4 1,0 N (кривые 1 и 1') и 10,0 N (кривые 2 и 2') концентраций; φ — концентрация против нормального водородного электрода

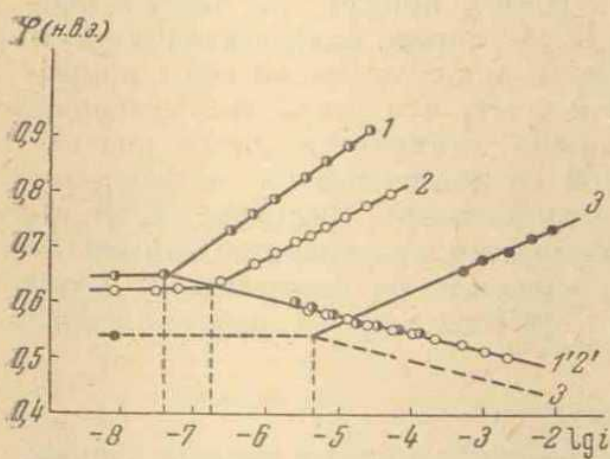


Рис. 8. $\varphi - \lg i$ — кривые для катодного и анодного процессов в растворах HCl различных концентраций. $\bigcirc$ — 0,1 N; $\square$ — 1,0 N и $\bullet$ — 6,5 N

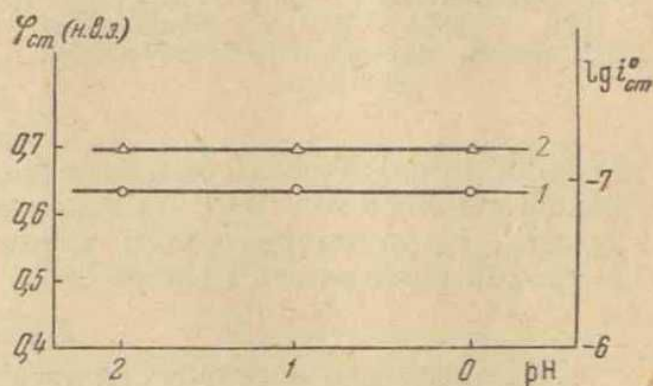


Рис. 9. Зависимость величины стационарного потенциала (кривая 1) и скорости саморастворения (кривая 2) от pH раствора

Полученные результаты в виде кривых приведены на рис. 9. Как видно из приведенных данных, скорость саморастворения и величина стационарного потенциала кадмия при этих условиях не зависят от концентрации ионов водорода в растворе. Этот результат делается понятным из рассмотрения соответствующих анодных и катодных кривых.

Из данных, приведенных на рис. 10, видно, что результаты, относящиеся к анодной поляризации электрода, во всех трех исследованных растворах хорошо укладываются на одну общую кривую с прежним наклоном, равным 0,030. Из этого можно сделать вывод, что изменение pH раствора в этом случае также совершенно не сказывается на протекании анодного процесса ионизации атомов электродного металла.

Данные, относящиеся к катодной поляризации для растворов, соответствующих 0,01 и 0,1 N содержанию кислоты, также хорошо совпадают между собой, давая одну общую кривую с наклоном $\approx 0,115$. Катодная

кривая, полученная в растворе с меньшим рН (0,99 N HCl), имеет более низкий наклон и пересекается с первой только в одной точке, совпадающей со значением стационарного потенциала. Результат такого совпадения точек пересечения анодных и катодных кривых для всех трех исследованных растворов обуславливает независимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала кадмия от рН раствора (рис. 9).

Таким образом, для кадмия имеется область рН, в которой его поведение в условиях саморастворения целиком определяется только общей

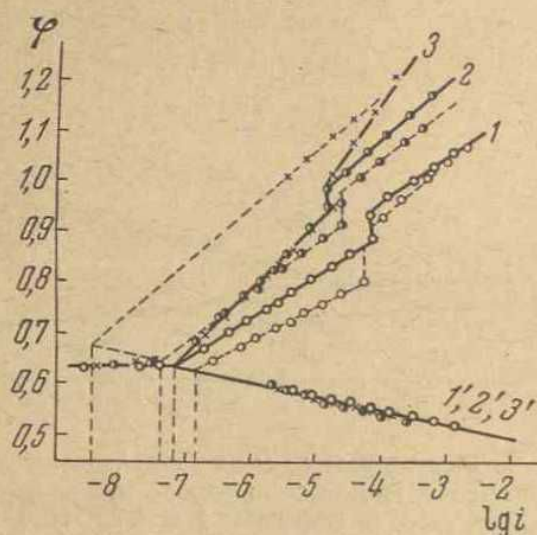


Рис. 10. $\varphi - \lg i$ — кривые для катодной и анодной поляризации в растворах с различными рН. $\circ$ — 0,99 N HCl + 0,01 N HCl; $\bullet$ — 0,1 N HCl + 0,9 N KCl; $\times$ — 0,01 N HCl + 0,99 N KCl. Пунктиром даны кривые: 1' — 1,0 N HCl; 2' — 0,1 N HCl; 3' — 0,01 N HCl. φ — концентрация против нормального водородного углерода

концентрацией электролита в растворе. Можно предполагать, что такая зависимость может наблюдаться также при саморастворении других металлов, близких по своим свойствам к кадмию. Влияние общей концентрации электролита на скорость растворения кадмия хорошо также видно из рис. 10, на котором сопоставлены данные поляризационных измерений для растворов одинаковой кислотности, отличавшихся по содержанию нейтральной соли. Из этого сопоставления видно, что наблюдаемое различие полностью обуславливается изменением кинетики катодного процесса выделения водорода. При постоянной общей концентрации электролита переход от чистых кислот к растворам, содержащим смеси кислоты и нейтральной соли, приводит к тому, что скорость выделения водорода становится почти независимой от концентрации водородных ионов в растворе. Введение нейтральной соли, таким образом, больше всего сказывается в растворах с малым содержанием кислоты (0,01 N) и почти совершенно не сказывается в тех случаях, когда концентрация кислоты приближается к заданной концентрации смешанного электролита.

Выводы

1. Исследовано электрохимическое поведение кадмия в кислых водных растворах электролита; показано, что саморастворение этого металла в указанных условиях осуществляется по электрохимическому механизму.
2. Величина стационарного потенциала и скорость саморастворения кадмия в кислых растворах существенно зависят от природы и концентрации анионов. В значительном интервале рН (от 2 до 0) значение стационарного потенциала и скорости саморастворения определяются общей концентрацией электролита и не зависят от концентрации ионов водорода в растворе.
3. В области малых и средних концентраций серной и соляной кислот и их подкисленных солей зависимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала от состава раствора полностью определяется соответствующей зависимостью для скорости выделения водорода. Скорость анодного растворения металла в этих условиях не зависит от природы и концентрации электролита.
4. Влияние концентрации и природы анионов на кинетику выделения водорода, скорость саморастворения металла и значение стационарного потенциала объяснено адсорбцией последних поверхностью электрода, приводящей к изменению структуры двойного электрического слоя.

5. С учетом адсорбируемости анионов сделана попытка количественного расчета величины стационарного потенциала и скорости саморастворения для различных концентраций чистых кислот. Проведенные расчеты дали удовлетворительное совпадение с экспериментом.

6. Показано, что при рассмотрении электрохимического поведения металла в условиях саморастворения необходим учет положения точки нулевого заряда последнего.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 15, 346, 1941.
2. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 38, 446, 1941.
3. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 33, 451, 1941.
4. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 25, 450, 1951.
5. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 26, 659, 1952.
6. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
7. O. Gatty and E. C. K. Spooner, The Electrode Potential Behavior of Corroding Metals in Aqueous Solutions, Oxford, 1933, стр. 381.
8. McAulay, White and Spooner, Nature, Dec., 18-th 1930.
9. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
10. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН, 69, 213, 1949.
11. Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, 25, 1248, 1951.
12. З. А. Иофа, Б. Н. Кabanов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.