

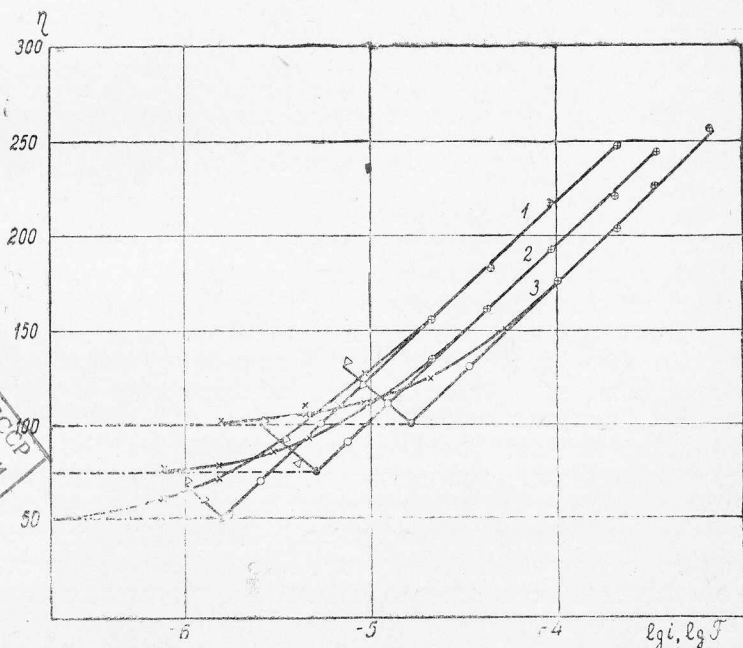
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. КОЛОТЫРКИН и академик А. ФРУМКИН

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ И ДОБАВОК ПЛАТИНЫ
НА РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЯ

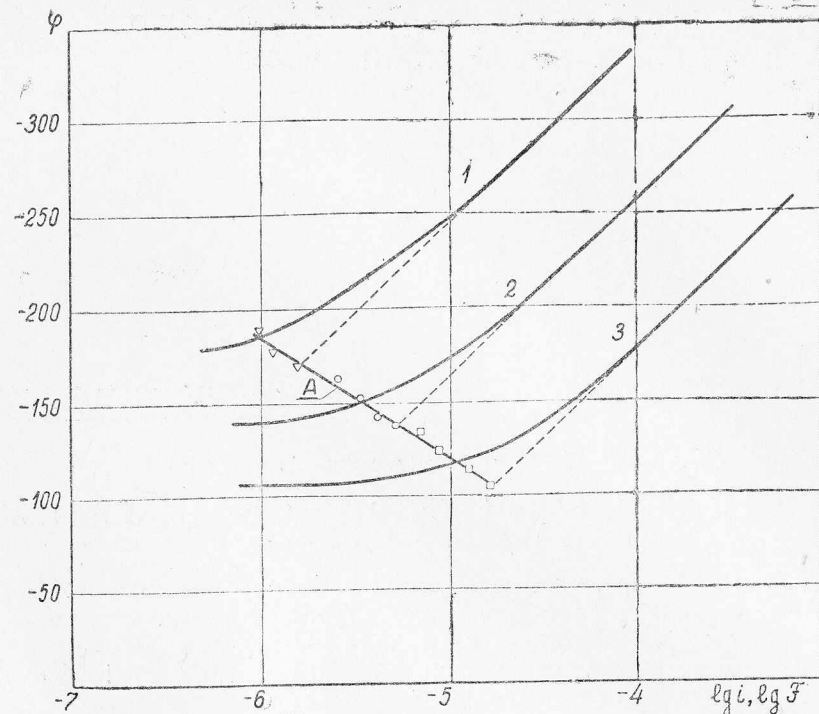
Методом, описанным в предыдущей работе, было изучено влияние концентрации кислот на процесс растворения никеля.

Перенапряжение водорода на никеле и скорость растворения последнего измерялись в растворах: 0,01, 0,1 и 1,0N HCl (фиг. 1) и



Фиг. 1. Перенапряжение водорода на никеле и растворение последнего в HCl различной концентрации: 1 — 0,01 N HCl; 2 — 0,1 N HCl; 3 — 0,94 N HCl. X — перенапряжение в зависимости от плотности тока, O — от скорости выделения водорода, ∇ — от скорости растворения никеля

0,01, 0,1, 1,0 и 10N H₂SO₄. На фиг. 2 данные, полученные в растворах HCl различной концентрации, приведены к одному потенциалу, а именно, к нормальному водородному. Пересчет этот производился, принимая активность иона водорода равной средней активности ио-



Фиг. 2. Потенциал φ никелевого электрода в HCl различной концентрации в зависимости от плотности тока (сплошные кривые) и скорости выделения водорода (пунктирные кривые). 1 — 0,01 N HCl, 2 — 0,1 N HCl, 3 — 0,94 N HCl. A — потенциал в зависимости от скорости анодного растворения. ∇ — точки, полученные из кривых 1, $\circ$ — из кривых 2, $\diamond$ — из кривых 3.

нов кислоты. Для самых крепких растворов это допущение несомненно в значительной степени произвольно. После такого пересчета кривые зависимости логарифма скорости растворения никеля от потенциала, полученные при различных концентрациях, совпадают, образуя прямую линию. Иначе говоря, скорость анодного процесса растворения никеля не зависит от концентрации кислоты. В этом смысле никель существенно отличается от платины, для которой скорость растворения, как показали неопубликованные измерения Б.В. Эршлера⁽¹⁾, при данном потенциале пропорциональна концентрации ионов Cl^- . Аналогичные результаты были получены для H_2SO_4 . Однако анодные кривые никеля, полученные в растворах HCl и H_2SO_4 , несколько отличаются друг от друга по наклону. Это небольшое расхождение возможно было связано с использованием в этих двух сериях опытов различных электродов.

Как видно из фиг. 2, зависимость скорости самопроизвольного растворения никеля от концентрации определяется величиной водородного перенапряжения и наклоном кривой растворения. С увеличением концентрации кислоты увеличивается скорость разряда ионов водорода (F_1), кривая перенапряжения смещается вниз, кривая растворения не меняет при этом своего хода. Скорость саморастворения увеличивается в силу того, что новая кривая перенапряжения пересекает кривую растворения при более положительном потенциале. Количественно эти соотношения можно выразить следующим образом:

$$F_1 = k e^{\frac{\alpha_1 \varphi F}{RT}} \quad (1)$$

Где φ — потенциал никелевого электрода. Величина α_1 для никелевого электрода по нашим опытам равна 0,76.

Из теории водородного перенапряжения для кинетики разряда иона водорода следует:

$$F_3 = k_1 [\text{H}^\cdot]^\beta e^{-\frac{\alpha \varphi F}{RT}} \quad (2)$$

Величина β в теории перенапряжения при различных предположениях колеблется между 0,5 и 1. Эмпирически в среднем мы нашли $\beta = 0,77$ и $\alpha = 0,54$.

Из условий $F_1 = F_3$ мы получаем для зависимости потенциала самопроизвольного растворения φ_s и скорости растворения v от концентрации соотношения:

$$\varphi_s = \text{Const} + \frac{RT}{F} \frac{\beta}{\alpha + \alpha_1} \ln [\text{H}^\cdot] = \text{Const} + 0,035 \lg [\text{H}^\cdot]; \quad (3)$$

$$v = \text{Const}' [\text{H}^\cdot]^{\frac{\alpha_1 \beta}{\alpha_1 + \alpha}} = \text{Const}' [\text{H}^\cdot]^{0,45} \quad (4)$$

Зная потенциал саморастворения и скорость растворения для одной концентрации, можно, пользуясь этими уравнениями, вычислить соответствующие величины для других концентраций.

Результаты таких расчетов, проведенных нами, приводятся ниже.

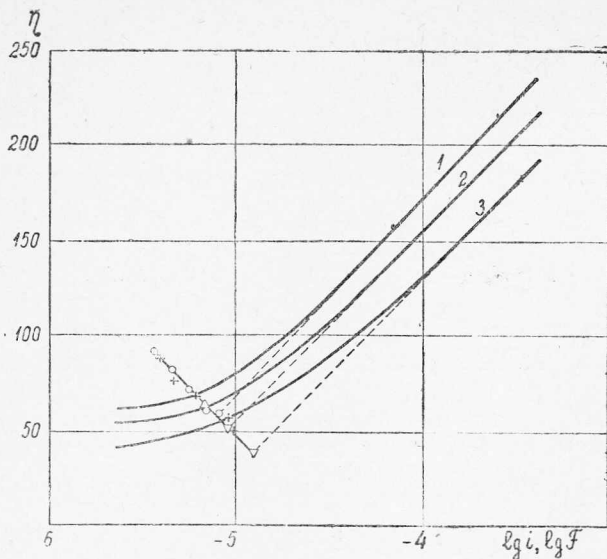
Таблица

Кислота	Концентрация	Потенциал самопроизвольного растворения против норм. водородного		Скорость растворения в электрических единицах (амп/сек.)	
		Измерено	Вычислено по уравн. (3)	Измерено	Вычислено по уравн. (4)
HCl	0,96N	0,105	0,105	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$
	0,1 N	0,138	(0,138)	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$(5,6 \cdot 10^{-6})$
	0,01N	0,170	0,171	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$

Как видно из приведенных данных совпадение между вычислениями и опытными данными удовлетворительное*.

На фиг. 3 показано влияние небольших добавок платины на перенапряжение водорода и растворение никеля. Кривая 1 получена на электроде из чистого никеля; кривые 2 и 3 получены на том же электроде после нанесения на его поверхность незначительных следов платины. Количество платины на поверхности электрода, соответствующей кривой 3, в 5 раз больше, чем на поверхности, соответствующей кривой 2. Платина вводилась в электролит с помощью особого приспособления в приборе в виде насыщенного водородом раствора PtCl_4 с последующим осаждением платины на поверхности никатодной поляризацией.

* Сходный способ трактовки условий растворения металлов был, как нам известно, уже предложен А. Шулиным Ж. Ф. Х., в печати.



Фиг. 3. Влияние добавок платины на перенапряжение водорода в зависимости от плотности тока (сплошные кривые) и от скорости выделения водорода (пунктирные кривые). 1 — кривые, полученные с чистым никелевым электродом. 2 — то же после нанесения первой порции Pt. 3 — то же после нанесения второй порции Pt. А — перенапряжение в зависимости от скорости анодного растворения. ○ — точки, полученные из кривых 1; ×× — из кривых 2; ▽ — из кривых 3.

зывается на скорости растворения никеля при данном потенциале. Скорость же самопроизвольного растворения возрастает в силу сдвига стационарного потенциала в анодную сторону из-за увеличения скорости разряда ионов водорода.

Из фиг. 3 видно, что все точки, характеризующие скорость растворения никеля, рассчитанные из этих данных, укладываются на одну прямую. Покрытие небольшой части поверхности электрода платиной не влияет на скорость его растворения при данном потенциале, но сильно влияет на скорость самопроизвольного растворения. Этот результат можно объяснить тем, что небольшие следы платины, введенные на поверхность электрода, являются центрами с пониженным перенапряжением водорода. Поэтому скорость выделения последнего очень сильно возрастает, в то же время это совершенно не ска-

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

Поступило
17 XI 1941

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Б. Эршлер, Диссертация, Москва. Химический Институт им. Карпова, 1941 г.