

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

1. РАСТВОРЕНИЕ СВИНЦА В КИСЛОТАХ

Я. Колотыркин и А. Фрумкин

1. Введение

Обычно растворение металлов в кислотах истолковывается как результат действия на поверхности металла локальных микроэлементов, которые получают благодаря химической и физической неоднородности корродирующего металла.

В теории локальных элементов, в том ее виде, в каком она была развита Пальмаером [1], связь между скоростью растворения и электродвижущей силой локального элемента дается следующей формулой:

$$\rho = \frac{x}{C} \left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{p_2} - \eta \right), \quad (1)$$

где ρ — скорость растворения (в электрических единицах), x — электропроводность среды, C — емкость сопротивления микроэлементов, P_1, P_2 — упругости растворения металла и водорода, p_1, p_2 — осмотическое давление ионов растворяющегося металла и водорода, η — перенапряжение водорода на катодных участках. В эту формулу, наряду со значением равновесных потенциалов электродов, входит перенапряжение водорода, которое рассматривается как постоянная величина.

В действительности, как известно, перенапряжение зависит как от состава раствора, так и от плотности тока настолько сильно, что введение его в виде постоянной величины в уравнение, в которое входит плотность тока, должно привести к ошибочным выводам.

В случае ряда металлов, например группы железа, потенциал анодных участков также нельзя считать постоянным, так как поляризуемость их может быть весьма значительной.

Наконец, нельзя считать постоянной и величину C — сопротивление системы, которая входит в формулу в виде эмпирической константы, так как при неодинаковой степени поляризованности различных участков локального элемента, при изменении плотности тока, может существенно измениться сопротивление из-за изменения путей тока.

Таким образом, все величины, входящие в правую часть ур-ния (1), в свою очередь являются функциями силы тока, что делает практическое использование его затруднительным.

Ур-ние (1) может быть представлено в таком виде [2]:

$$\rho = \frac{x}{C} (\varphi_K - \varphi_A), \quad (2)$$

где φ_A и φ_K — потенциалы анодных и катодных участков, зависящие от плотности тока.

Если электропроводность раствора достаточно велика, а линейные размеры микроэлементов малы, то сопротивление системы, рассчитанное на единицу поверхности металла, очень мало. В этом случае можно пренебречь падением потенциала в растворе по сравнению с поляризацией электродов и, следовательно, принять

$$\varphi_K = \varphi_A. \quad (3)$$

Ур-ние (3) содержит в себе количественное решение задачи о скорости растворения металла, так как величины φ_K и φ_A являются функциями плотности тока саморастворения металла, которая, следовательно, и может быть найдена из условия $\varphi_K = \varphi_A$. Плотность тока саморастворения при этом условии нужно считать не на единицу поверхности катодов и анодов, площадь которых обычно неизвестна, а к единице поверхности металла в целом. Предположение, согласно которому локальные элементы являются сполна заполяризованными, т. е. реализовано условие (3), уже было использовано в коррозионной литературе [3], однако без того, чтобы законы электрохимической кинетики были применены для определения характера зависимости величины φ_K и φ_A от плотности тока.

В одной из последующих работ этой серии будут даны количественные расчеты величин падения потенциала в растворе для локальных элементов при идеализированных условиях, которые позволяют указать границы практического применения ур-ния (3).

Из доказанного на опыте большого значения локальных элементов для многих случаев растворения металлов часто делается необоснованный вывод о невозможности растворения металлов с химически и физически однородной поверхностью.

Теорию растворения металлов можно, однако, рассматривать и с несколько иной точки зрения, при которой исчезает принципиальное различие между поведением однородной и неоднородной поверхности.

А именно, если предположить, что на поверхности электрода протекает одновременно несколько электрохимических реакций, скорости которых определяются, согласно законам электрохимической кинетики, величиной разности потенциалов между металлом и раствором φ , в остальном же не зависят друг от друга, то из условия постоянства числа зарядов на поверхности может быть выведено стационарное значение потенциала, устанавливающееся на металле при наличии этих реакций [4], а отсюда и скорости отдельных реакций¹.

Такой способ рассмотрения применим в равной мере к однородным и неоднородным поверхностям, если только соблюдается условие (3) эквипотенциальности поверхности; роль неоднородности поверхности при этом сводится к изменению величин, характеризующих скорость протекания отдельных реакций, например величины перенапряжения водорода на поверхности металла.

На возможность количественного использования законов электрохимической кинетики для определения скорости растворения металлов указали впервые А. Фрумкин [5] и Гаммет и Лорх [6] в связи с истолкованием результатов работы Бренстеда и Кейн [7] по кинетике рас-

¹ При нестационарных условиях, если потенциал металла достаточно быстро изменяется во времени, нужно еще учесть, что некоторое количество электричества тратится на зарядку его поверхности.

творения амальгамы натрия в буферных растворах. Этими авторами было показано, каким образом найденная на опыте пропорциональность между скоростью растворения и корнем квадратным из концентрации натрия в амальгаме может быть выведена из формулы Тафеля для водородного перенапряжения.

Вопрос об условиях, возникающих на поверхности металла при одновременном протекании нескольких электрохимических реакций, был подробно разобран Вагнером и Трауда [8], которые, в частности, показали, каким образом может быть вычислена скорость растворения амальгамы цинка из ее электродного потенциала и перенапряжения водорода на поверхности ртути.

Попытка использовать данные по перенапряжению для вычисления скорости растворения железа, сделанная Гэтти и Спунером [9], не дала вполне удовлетворительных результатов.

Если металл опущен в раствор его соли, то между ними раствором устанавливается скачок потенциала, который характеризуется наличием кинетического равновесия между процессом образования и разряда ионов данного металла.

Скорость обоих этих процессов определяется величиной скачка потенциала.

Обозначим буквой F_1 скорость процесса перехода ионов из металла в раствор, а F_2 — скорость обратной реакции, т. е. перехода ионов из раствора в металл. Тогда для равновесного потенциала получим

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

Равновесный потенциал характеризуется как балансом электрических зарядов, которые отдает и получает электрод, так и балансом вещества, переходящего из электрода в раствор и обратно. С виг потенциала в ту или другую сторону от равновесия должен при-ти к нарушению этого баланса, т. е. к растворению или осаждению металла.

В присутствии ионов водорода или молекул, которые могут быть донаторами этих ионов, необходимо еще учесть реакцию образования молекул водорода из его ионов (или других молекул) и обратную реакцию перехода молекул водорода в состояние ионов.

Обозначим скорость этих реакций, выраженных в электрических единицах, соответственно через F_3 и F_4 .

Тогда при стационарных условиях из условия постоянства числа зарядов на поверхности следует (см. сноску на стр. 347):

$$F_1 + F_4 = F_2 + F_3 \quad (5a)$$

$$F_1 - F_2 = F_3 - F_4. \quad (5b)$$

Если рассматривать величины $F_1 - F_2$ и $F_3 - F_4$ как функции от разности потенциалов между металлом и раствором, то стационарное значение потенциала получается как решение ур-ния (5b), а скорость растворения металла из соответствующего значения $F_1 - F_2$ или $F_3 - F_4$.

Очевидно, что соблюдение ур-ния (5) в отличие от случая, описанного ур-нием (4), обеспечивает только постоянство числа зарядов на поверхности металла, но не постоянства состава соприкасающихся фаз.

При наличии тока, протекающего через систему, ур-ние (5b) должно быть заменено на следующее:

$$i = (F_3 - F_4) - (F_1 - F_2), \quad (6)$$

обозначая через i плотность тока и предполагая, что положительное значение i соответствует катодному току.

Рассмотрим теперь несколько частных случаев, когда можно пренебречь некоторыми величинами, входящими в ур-ния (5) и (6).

Во-первых, если потенциал, устанавливающийся при растворении металла в кислоте, лежит достаточно отрицательнее обратимого водородного, как это имеет место, в частности, для свинца, можно пренебречь величиной F_4 . Далее, в случае ряда металлов мы знаем по исследованию поляризуемости электродов, что скорость процессов, при которых образуются или исчезают ионы металлов, велика по сравнению со скоростью разряда ионов водорода. Так, в случае свинца или амальгамы цинка, это условие будет, наверное, реализовано, ибо поляризуемость этих электродов мала, а выделение водорода на свинце и ртути связано с большим перенапряжением.

При этом условии в ур-нии (5), кроме F_4 , можно пренебречь величиной F_3 по сравнению с F_1 и F_2 , т. е. потенциал, который устанавливается на электроде, не зависит от процесса растворения металла, иначе говоря, потенциал будет устанавливаться в зависимости от концентрации ионов металла по обычным формулам, соответствующим условиям равновесия.

Если этот потенциал таким образом фиксировать, то скорость третьей реакции F_3 тоже будет известна, потому что для водорода мы знаем общее соотношение, связывающее скорость его выделения с потенциалом поверхности металла. Для достаточно больших перенапряжений это соотношение дается формулой Тафеля.

Если эта закономерность сохраняется и для стационарного потенциала, устанавливающегося при растворении, то, зная величину этого потенциала и перенапряжение водорода на растворяющемся металле, мы можем определить скорость растворения.

Когда скорость образования ионов металла мала, величиной F_3 уже нельзя пренебречь по сравнению с величиной F_2 , и стационарный потенциал электрода будет смещен в положительную сторону по отношению к равновесному потенциалу при той же концентрации ионов металла.

В тех случаях, когда имеет место очень медленный обмен ионов между металлом и раствором, в особенности, если первоначальная концентрация ионов металла в растворе мала, можно пренебречь величиной F_2 по сравнению с F_3 .

Примером может служить, вероятно, поведение никеля в кислотах, относительно которого известно, что реакция образования и исчезновения его ионов протекает медленно.

Потенциал, который устанавливается на таком электроде, будет результатом компенсации реакции образования ионов металла и разряда ионов водорода: $F_1 = F_3$. Потенциал этот, в отличие от потенциала, который принимает в кислоте, например, свинец, будет неравновесным относительно ионов металла.

Такой неравновесный потенциал должен зависеть от концентрации ионов водорода, а также от скорости растворения металла, а, следовательно, и от структуры поверхности.

В случае свинца, для определения скорости растворения нужно знать, кроме величины водородного перенапряжения, концентрацию ионов металла, которая устанавливается в условиях растворения и определяет его равновесный потенциал. Для ответа на тот же вопрос для металлов типа никеля нужно определить зависимость потенциала металла от скорости анодного процесса перехода металла в ионы. Последняя

величина может также зависеть от состава раствора. Если скорость процессов, выравнивающих концентрацию реагирующих частиц в растворе (диффузия, конвекция и др.), сравнима со скоростью реакции, то в ур-нии (5) в качестве неизвестных, кроме потенциала, войдут еще величины концентрации ионов металла и водорода, устанавливающихся в стационарных условиях. Мы, однако, всегда имеем возможность составить еще два уравнения, связывающие величины $F_1 - F_2$ и $F_3 - F_4$ со скоростью отвода ионов металла от поверхности и скоростью подачи ионов водорода к поверхности, и получить таким образом столько же уравнений, сколько у нас неизвестных.

Вышеизложенные соображения были более подробно развиты одним из нас в недавно опубликованной работе [10].

Цель данной работы показать на примере растворения свинца в серной и соляной кислотах, что эти представления вполне удовлетворительно объясняют кинетику растворения твердых металлов в кислотах.

2. Экспериментальная часть

Задача экспериментальной проверки изложенных представлений сводилась к снятию точной кривой перенапряжения на исследуемом металле, измерению скорости выделения водорода на нем в отсутствии внешней поляризации и последующему сопоставлению этих двух величин.

В качестве первого объекта исследования по причинам, изложенным выше, был взят свинец. Проведение измерений скорости выделения водорода при стационарном потенциале на гладком свинцовом электроде связано с большими ошибками ввиду того, что скорость эта очень мала. Поэтому все наши измерения проводились на электроде из губчатого свинца с большой истинной поверхностью.

Электрод готовился намазкой пасты, приготовленной из окислов свинца, на свинцовую решетку типа аккумуляторных решеток. Материалами для приготовления решеток и пасты служили чистые реактивы фирмы Кальбаум. После намазки и сушки при умеренной температуре ($\sim 80^\circ \text{C}$), электрод помещался в серную кислоту и подвергался катодной поляризации (формировка); при этом происходило восстановление окислов в металлический свинец. Для получения более развитой поверхности электрод несколько раз окислялся анодно до сульфата свинца с последующим катодным восстановлением в металлический свинец. После полного восстановления электрод имел светлосерый цвет с синеватым оттенком.

Измерения велись в растворе серной и соляной кислот. Серная кислота готовилась из химически чистой отечественной кислоты разведением ее в бидистилляте после предварительной двукратной перегонки под вакуумом.

Раствор соляной кислоты готовился из концентрированной кислоты фирмы Кальбаум разведением ее в бидистилляте.

Растворы кислот для очистки от возможных металлических загрязнений подвергались катодной поляризации со свинцовым катодом при одновременном перемешивании водородом.

Метод снятия кривой перенапряжения водорода, примененный нами, отличался от обычного. Вместо измерения плотности тока при данном перенапряжении, как это делают обычно, мы определяли скорость выделения водорода измерением его объема. Из полученных данных вычислялась плотность тока, эквивалентная скорости выделения водорода. Этот метод удобен тем, что он дает возможность из всех протекающих на электроде реакций, которые суммируются при измерении общего тока, измерить только скорость разряда ионов водорода.

Снятие точной кривой перенапряжения обычным способом, при

котором сила тока, эквивалентная скорости выделения водорода, приравнивается общей силе тока, пропускаемого через систему, требует, как известно, больших предосторожностей от возможных реакций деполяризации. Попадание в электролит даже небольших количеств кислорода или другого деполяризатора, ведет к ненормально быстрому спаду кривой перенапряжения при малых плотностях тока.

Прибор, в котором производились измерения, показан на рис. 1.

Для измерений электрод помещался в поляризационную ячейку *C*; в ту же ячейку симметрично по обе стороны его помещались вспомогательные электроды, служившие анодами при поляризации.

Вспомогательными электродами служили пластинки, приготовленные из тех же материалов, что и основной электрод, заполяризованные до образования перекиси свинца.

В опытах с соляной кислотой катодное пространство отделялось от анодного. Это достигалось вынесением вспомогательных электродов в другие ячейки, соединенные с основной с помощью сифонов. В качестве электролита в ячейках со вспомогательными электродами применялся 8 *N* раствор серной кислоты, что обеспечивало устойчивость электродов.

В качестве электрода сравнения при измерениях с серной кислотой применялся сернокислый закисный ртутный электрод с раствором серной кислоты той же концентрации, что и в основной ячейке, в качестве электролита; при измерении с соляной кислотой применялся каломельный электрод с раствором соляной кислоты в качестве электролита.

Для измерений водорода служила воронка *A*, переходившая в измерительную бюретку *B*. Перед измерением воронка одевалась на электрод и вместе с бюреткой наполнялась электролитом. Измерение количества водорода начиналось с момента закрытия крана *L*; при закрытых кранах *L* и *N* с помощью вспомогательной трубки *T* уровень жидкости в бюретке устанавливался на нуль; краны *E* и *F* закрывались, открывались краны *L* и *N*; собравшийся за это время газ входил в бюретку, где и измерялся его объем.

Измерительная бюретка имела две шкалы: обычную — для измерений количеств водорода при высоких перенапряжениях и микрошкалу — для измерения при низких перенапряжениях. Порядок измерений был следующий: электрод в течение 24 час. катодно поляризовался при плотности тока $2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ видимой поверхности, после этого снималась кривая перенапряжения; затем ток выключался; через 30 мин. после выключения тока начиналось измерение водорода при стационарном потенциале.

Стационарный режим скорости выделения водорода при переходе

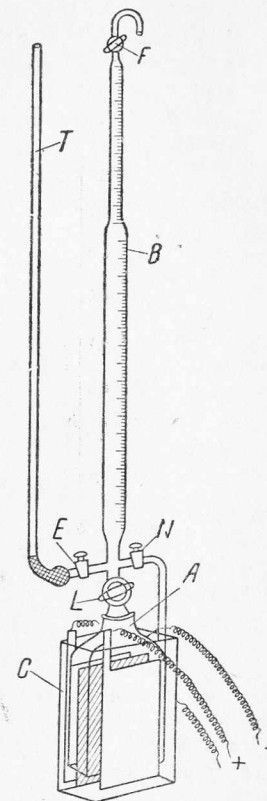


Рис. 1. Прибор для измерения перенапряжения и скорости выделения водорода при стационарном потенциале на губчатом свинце

от одного потенциала к другому устанавливался не сразу, а с различной скоростью, в зависимости от того, в какой области перенапряжений этот переход совершался.

Для установления стационарного режима скорости выделения водорода в области высоких перенапряжений ($\sim 0,75$ В) требовалось не более 5 мин. после изменения потенциала на 0,05 В. В области перенапряжений, близких к стационарному потенциалу свинца в 8 N H_2SO_4 , равному $-0,36$ В (против обратимого водородного в том же растворе), стационарный режим газовой выделении устанавливался в течение 25–30 мин. при том же изменении потенциала.

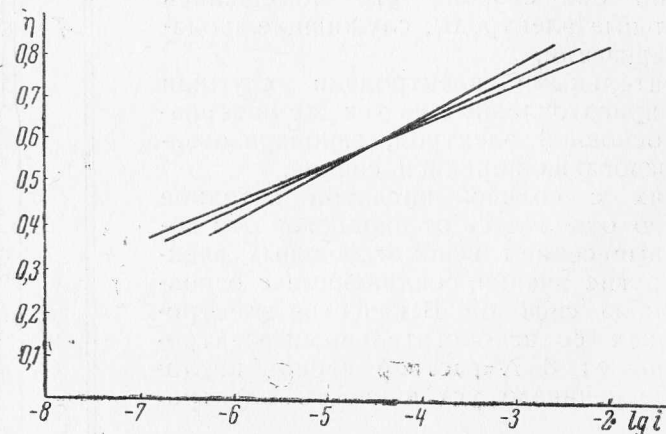


Рис. 2. Кривые перенапряжения водорода, полученные на различных электродах

При снятии кривой перенапряжения параллельно с измерением скорости выделения водорода измерялась плотность тока, пропускаемого через электрод, как при обычном методе снятия кривых перенапряжения.

Воспроизводимость измерений на одном и том же электроде была довольно хорошей. Кривые перенапряжения, полученные на различных электродах, отличались между собой по величине наклона: последняя менялась от $b=0,12$ до $b=0,10$ (рис. 2). Такое расхождение в наклонах кривых можно объяснить различием в степени чистоты различных электродов. Однако этот вопрос нуждается в дополнительном экспериментальном исследовании.

Полулогарифмическая кривая перенапряжения водорода в 8 N серной кислоте для интервала плотностей тока от $2,4 \cdot 10^{-3}$ А/см² до $5,3 \cdot 10^{-7}$ А/см² видимой поверхности, снятая примененным нами методом, приведена на рис. 3. Там же приведена кривая, снятая по току. Точки, соответствующие скорости выделения водорода при стационарном потенциале, нанесены на кривые в виде заштрихованных кружков. Из сопоставления кривых, приведенных на рис. 3, видно, что при высоких плотностях тока обе кривые совпадают. Начиная от плотности тока $1,3 \cdot 10^{-4}$ А/см² видимой поверхности, кривая, снятая по току, имеет довольно быстрый спад, в то время как кривая, снятая по водороду, сохраняет тот же наклон.

Большое расхождение между кривыми при малых плотностях тока объясняется тем, что в наших опытах катодное пространство

не было отделено от анодного; это приводило к наличию больших количеств кислорода в электролите и, следовательно, к большим эффектам деполяризации. Постоянство наклона кривой, снятой по водороду, указывает на то, что перенапряжение не зависит от нали-

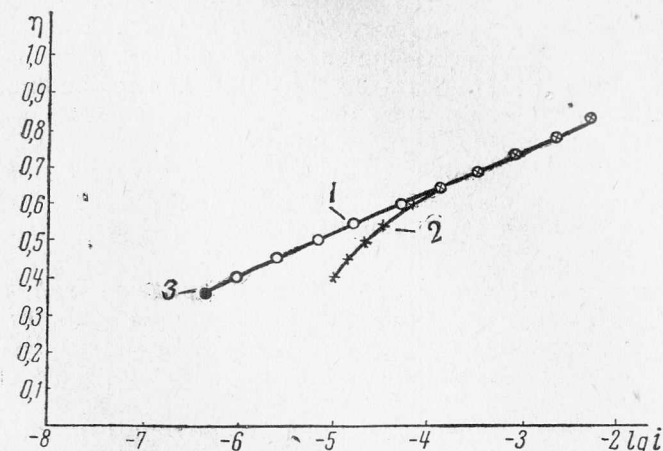


Рис. 3. Перенапряжение водорода на электроде из губчатого свинца в 8 N H_2SO_4 . 1 — кривая, полученная по измерению скорости выделения водорода; 2 — кривая, полученная по току; 3 — точка, соответствующая скорости выделения водорода без внешней поляризации

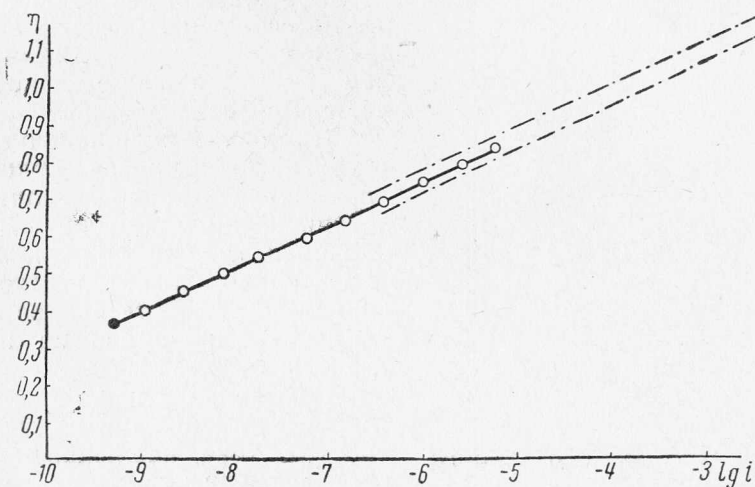


Рис. 4. Кривая перенапряжения водорода на губчатом свинце, рассчитанная на истинную поверхность. Пунктирные кривые взяты из работ Кабанова и Иофа для гладкого свинцового электрода

чия кислорода в электролите. Эти данные лишний раз подтверждают, что восстановление кислорода в воду есть электрохимический процесс, протекающий на электроде параллельно и независимо от процесса разряда ионов водорода.

Для сравнения данных, полученных нами по перенапряжению, с имеющимися в литературе данными для гладкого свинцового электрода надо было определить истинную поверхность электрода. Это было

сделано измерением емкости двойного электрического слоя по методу Кабанова и Юткевич [11].

Для данного опыта емкость оказалась равной $18\,500\text{ }\mu\text{F}/\text{см}^2$. Приняв, по Кабанову и Юткевич, емкость гладкого свинцового электрода равной $20\text{ }\mu\text{F}/\text{см}^2$, находим, что истинная поверхность нашего электрода увеличена по сравнению с видимой в 925 раз.

На рис. 4 приведена полученная нами кривая, рассчитанная на истинную поверхность. На этом же рисунке для сравнения (в виде пунктирных линий) приведены наиболее достоверные из имеющихся в литературе данные по перенапряжению водорода на гладком свинце, взятые из работ Кабанова и Иофа [12, 13] с сотрудниками; различие между верхней и нижней пунктирными кривыми обусловлено различием в степени чистоты свинца, на котором эти кривые получены.

Как видно из рис. 4, перенапряжение водорода на губчатом свинце, рассчитанное на истинную поверхность, вполне удовлетворительно совпадает с перенапряжением на гладком свинце. Это значит, что в случае свинца перенапряжение мало зависит от структуры поверхности электрода.

Интервал истинной плотности тока, в котором нами измерено перенапряжение, лежит от $2,6 \cdot 10^{-6}\text{ A}/\text{см}^2$ до $5,8 \cdot 10^{-10}\text{ A}/\text{см}^2$. Нижний предел плотности тока, до которой удавалось доходить в работах с гладким свинцовым электродом, лежит около $5 \cdot 10^{-7}\text{ A}/\text{см}^2$, что соответствует перенапряжению в 0,6 V.

Некоторые авторы считали, что, начиная от перенапряжения 0,6 V и ниже, кривая перенапряжения имеет повышенный наклон. Это изменение в наклоне кривой в работе Кабанова и Иофа [12] объяснено тем, что при потенциалах, близких к стационарному, на поверхности электрода адсорбируется слой сульфата свинца, который каталитически ускоряет разряд ионов водорода.

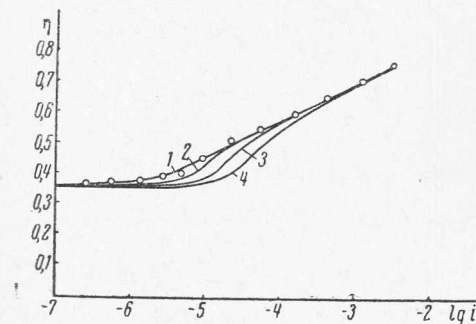


Рис. 5. Влияние кислорода, вводимого в виде примеси к водороду, насыщавшему электролит, на кривую перенапряжения водорода на губчатом свинце, измеренную по току. 1 — без примеси кислорода; 2 — 0,1% кислорода; 3 — 0,5% кислорода; 4 — 1,0% кислорода

На рис. 5 приведена кривая, снятая на электроде из губчатого свинца обычным способом (т. е. по току) в водородной атмосфере, с помощью той же методики, какой пользовались Кабанов и Иофа для измерения перенапряжения на гладком свинцовом электроде. Благодаря тому, что наш электрод имел большую истинную поверхность

На рис. 4 видно, что полученная нами кривая сохраняет прямолинейный ход вплоть до стационарного потенциала. Изменения наклона кривой, а следовательно, и каталитического действия сульфата свинца на заряд ионов водорода не наблюдается.

Изменение в наклоне кривой перенапряжения при малых плотностях тока, наблюдавшееся в работах других авторов, можно объяснить недостаточной очисткой электролита от кислорода, к наличию которого обычный метод снятия кривой перенапряжения очень чувствителен, особенно при малой поверхности электрода.

(в 1260 раз больше видимой), присутствие небольших количеств кислорода или другого деполяризатора, сказывающееся при измерениях на гладком электроде, в нашем случае почти не замечалось.

Почти вплоть до стационарного потенциала кривая имеет ровный ход с наклоном — 0,12. При потенциалах, близких к стационарному, начинает заметно сказываться процесс растворения свинца, компенсирующий частично разряд ионов водорода; это приводит к изменению хода кривой, которая переходит в прямую, параллельную оси

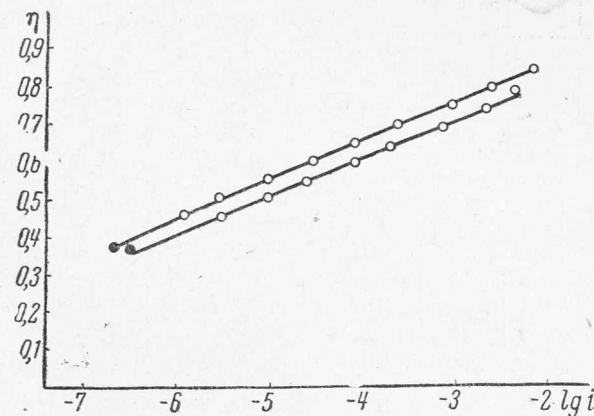


Рис. 6. Кривые перенапряжения водорода на губчатом свинце: верхняя в $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$, нижняя в 3 N HCl . 1 — точки, рассчитанные из скорости выделения водорода при стационарном потенциале (без внешней поляризации)

абсцисс, подобно кривым перенапряжения, снятым на никеле в кислых растворах [14].

Как видно из рис. 5, добавление к водороду, которым насыщается электролит ячейки, небольших количеств кислорода резко изменяет ход кривой перенапряжения, измеренной по току; при малых плотностях тока начинает появляться характерный спад, который увеличивается с увеличением процентного содержания кислорода.

Кривая перенапряжения водорода, снятая в 3 N HCl (рис. 6), имеет такой же наклон, что и кривая, снятая в $8\text{ N H}_2\text{SO}_4$, но, по сравнению с последней, лежит на 50 mV ниже.

3. Кинетика растворения свинца

Из кривых, приведенных на рис. 3 и 6, видно, что логарифмы плотности тока, соответствующей скорости выделения водорода, при стационарном потенциале, точно ложатся на кривые перенапряжения, экстраполированные до данного потенциала. Таким образом, закономерность в выделении водорода, выраженная уравнением Тафеля, сохраняется и для случая, когда внешняя поляризация отсутствует; это дает возможность, зная перенапряжение водорода и величину стационарного потенциала, приобретаемого данным металлом в кислоте, однозначно определить скорость этого саморастворения.

Скорость саморастворения свинца при стационарном потенциале в наших опытах, в пределах ошибок опыта, со временем оставалась постоянной, как это подтверждают данные таблицы.

Таблица 1

Изменение скорости выделения водорода со временем на электроде из губчатого свинца при стационарном потенциале

Время с момента перерыва поляризации в час.	Скорость выделения водорода в см ³ /час
10	0,0157
43	0,0142
66	0,0151

Постоянство скорости саморастворения прежде всего — результат однородности растворяющегося металла. Саморастворение металла неоднородного обычно приводит к изменению его поверхности, а, следовательно, и к изменению перенапряжения водорода, что в свою очередь существенно изменяет скорость саморастворения со временем. При указанной продолжительности опыта степень закрытия поверхности свинца образующимся слоем сернокислого свинца можно было еще пренебречь, что также существенно для сохранения постоянства скорости растворения.

При определении величины стационарного потенциала в условиях, когда скорость процессов, относящихся к иону водорода, мала по сравнению со скоростью процессов, в которых участвует ион металла, может встретиться несколько случаев. Наиболее простым является тот, когда концентрация ионов металла заранее фиксируется прибавлением их к раствору, а процесс растворения идет настолько медленно, что изменением этой концентрации можно пренебречь. Такие условия предполагались осуществленными в опытах Вагнера и Трауда по растворению амальгамы цинка.

Предположим теперь, что изменением концентрации соли уже нельзя пренебречь; в частности, сюда относится и тот случай, когда начальная концентрация ее равна нулю. Для того чтобы в этом случае получить какие-то определенные значения стационарного потенциала, нужно, очевидно, фиксировать условия диффузии и размешивания. Предположим, например, что на некотором расстоянии от растворяющегося металла концентрация его ионов остается равной нулю. Тогда очевидно скорость растворения металла при определенных условиях размешивания равна

$$F_1 - F_2 = k_1 c = k_1 K e^{\frac{2(\varphi - \varphi_{Pb})F}{RT}},$$

где k_1 — постоянная, зависящая от условий размешивания, c — общая концентрация свинца в растворе у поверхности металла, $\frac{c}{K}$ — концентрация его в виде ионов Pb^{2+} и φ_{Pb} — нормальный потенциал Pb/Pb^{2+} . В растворах галоидоводородных кислот величина K вследствие комплексообразования может достигать высоких значений.

С другой стороны, по формуле Тафеля, $F_3 = e^{-\frac{\varphi + a}{b}}$. Величина a в свою очередь зависит еще от концентрации кислоты, на чем мы здесь, однако, не будем останавливаться. Приравнявая выражения для $F_1 - F_2$ и F_3 , мы можем найти стационарное значение φ . Как легко убедиться, увеличение K , т. е. усиление комплексообразования, должно вызвать сдвиг стационарного потенциала саморастворения свинца в отрицательную сторону. Такое явление действительно наблюдается, как показали неопубликованные опыты З. Иофа над перенапряжением на свинце в растворах HCl и HBr различной концен-

трации. В интересующем нас в данной работе случае условия значительно проще. Из-за малой растворимости $PbSO_4$ в растворе очень скоро достигается концентрация, при которой начинается выпадение этой соли. Если бы скорость кристаллизации $PbSO_4$ была бесконечно велика, то у поверхности металла должна была бы установиться равновесная концентрация свинца, соответствующая насыщению раствора $PbSO_4$. По данным Гарнеда и Гамера [15], равновесный потенциал системы $Pb/8N H_2SO_4$, насыщ. $PbSO_4$ при 25° равен —0,371. Стационарный потенциал растворения свинца в кислоте той же концентрации, по нашим данным, лежит около —0,36. Небольшая разница в 0,01 могла бы быть объяснена за счет некоторого влияния процесса разряда ионов водорода на стационарное значение потенциала, вероятнее, однако, что скорость кристаллизации $PbSO_4$ имеет конечное значение и что у поверхности электрода получается раствор, несколько пересыщенный относительно твердого сульфата. Такое предположение находит себе подтверждение в неопубликованной работе Кабанова [16].

Близкое совпадение равновесного и стационарного потенциалов показывает неправильность взглядов В. Мюллера [17].

Последний, полемизируя с Вагнером и Траудом, признает, что совпадение вычисленного и наблюдаемого газовыделения доказывает, что измеренный потенциал металла равен его истинному потенциалу на катодных участках. Однако между анодными участками и раствором, по Мюллеру, все же может лежать еще высокое омическое падение потенциала в порах защитной пленки. Однако так как потенциал анодных участков, даже если целиком отбросить пересыщение сульфатом свинца, не может лежать отрицательнее значения —0,371, то это падение потенциала во всяком случае не превышает 0,01 V и, вероятно, еще значительно меньше.

Выводы

1. Для снятия кривой перенапряжения водорода на губчатом свинцовом электроде применен метод определения скорости выделения по измерению его объема.

С помощью этого метода получена кривая перенапряжения в интервале плотностей тока от $2,6 \cdot 10^{-6} A/cm^2$ до $5,80 \cdot 10^{-10} A/cm^2$ в расчете на истинную поверхность электрода.

Вплоть до значения стационарного потенциала свинца в применявшихся растворах серной и соляной кислот кривая имеет прямолинейный ход с постоянным наклоном, лежащим между 0,10—0,12. Прямолинейный ход полученной кривой указывает на отсутствие каталитического действия сульфата свинца на разряд ионов водорода.

Показано, что быстрый спад снятых обычным способом (по току) кривых перенапряжения при малых плотностях тока, особенно заметный на гладких электродах, обусловлен деполяризацией.

2. Логарифм плотности тока, соответствующей скорости выделения водорода в отсутствии внешней поляризации, точно попадает на кривую перенапряжения, экстраполированную до стационарного потенциала. Последний для свинца в 8 N растворе H_2SO_4 близок к равновесному потенциалу $Pb, 8N H_2SO_4$, насыщ. $PbSO_4$. Таким образом, скорость саморастворения свинца, эквивалентная скорости выделения водорода, определяется перенапряжением водорода на свинце и ве-

личинной равновесного потенциала. Это подтверждает правильность теоретических представлений, развитых в работах А. Фрумкина и Вагнера и Трауда.

Москва

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова

Лаборатория поверхностных явлений
и электрохимии

Поступило в редакцию
8/I 1941 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Palmaer W., „Corrosion of Metals“, 1929.
2. Liebreich, Korrosion u. Metallschutz, 5, Beiheft 20, 1929.
3. Haar a. Hauenhand, J. Iron Steel Inst., 133, 239P, 1936.
4. Обручева и Фрумкин, ДАН, 4, 13, 11, 1936.
5. Фрумкин, Z. physik. Chem., A 160, 116, 1932.
6. Hammet a. Lorch, J. Am. Chem. Soc., 54, 2128, 1932.
7. Brönsted a. Kane, J. Am. Chem. Soc., 53, 3624, 1931.
8. Wagner u. Traud, Z. Elektrochem., 44, 391, 1938.
9. Gaity a. Spooner, The Electrode Potential, Behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions, 320, Oxford, 1938.
10. Фрумкин А., Труды 2-й Всесоюзной конференции по коррозии, Изд. АН СССР, 1940.
11. Кабанов и Юткевич, Журнал физич. химии, 13, 813, 1939.
12. Кабанов Б., Филиппов С., Ванюкова Л., Иофа З. и Прокофьева, Журнал физич. химии, 13, 341, 1939.
13. Кабанов В. а. Jofa S., Acta Physicochimica URSS, 10, 617, 1939.
14. Луковцев П., Левина С., Фрумкин А., Журнал физич. химии, 13, 915, 1939.
15. Herbert S., Harned a. Walter, J. Hamer, J. Am. Chem. Soc., 57, 33, 1935.
16. Кабанов Б., ДАН, в печати.
17. Müller W., Trans. Am. El. Soc., 76, 167, 1939; Korrosion u. Metallshhutz, 16, 1, 1940.