

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

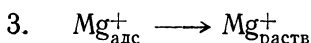
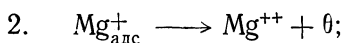
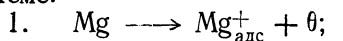
Б. Н. КАБАНОВ и Д. В. КОКОУЛИНА

О МЕХАНИЗМЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МАГНИЯ

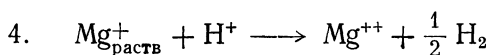
(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 I 1958)

Выяснить механизм быстрой стадии при наличии более медленной для процесса анодного окисления металла до сих пор не удавалось из-за экспериментальных и теоретических трудностей. В настоящее время это оказывается возможным в случае металлов, обнаруживающих «отрицательный разностный эффект», т. е. металлов, которые при анодном растворении образуют в качестве переходного состояния неустойчивый в растворе одновалентный ион (¹, ²).

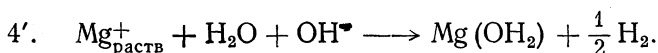
При растворении магния в кислых растворах процесс может протекать по следующей схеме:



и далее



или в нейтральных и слабо щелочных растворах:



Окисление металлического магния до одновалентного является наиболее медленной из электрохимических стадий этого процесса, так как за ней идут две параллельные стадии, из которых диффузия в раствор — практически всегда быстрая из-за неустойчивости одновалентных ионов. Электрохимическое окисление металлического магния весьма сильно тормозится при адсорбции на нем кислорода, т. е. при пассивации (³). Можно было ожидать, что электрохимический процесс окисления промежуточного соединения — одновалентного иона магния — до двухвалентного (при постоянной поверхностной концентрации одновалентного магния) не должен замедляться при пассивации магния, подобно тому как со значительной скоростью может идти окисление двухвалентного железа до трехвалентного на пассивном железе, на котором окисление металла практически полностью прекратилось (⁴). Действительно, химическая адсорбция кислорода, приводящая к пассивации металла, изменяет строение поверхности металла и строение двойного электрического слоя лишь в той его части, которая прилегает к поверхности металла, а поэтому и имеет первенствующее значение для процесса перехода металла в состояние гидратированного иона. Процесс дальнейшего окисления гидратированного катиона происходит без перехода иона через границу металл — раствор, поэтому на окисление катиона, если не происходит изменения ψ_1 -потенциала, изменение работы выхода

электрона не должно влиять (для случая выделения водорода на отсутствие влияния работы выхода А. Н. Фрумкин указал еще в 1931 г. ⁽⁵⁾). Причина этого заключается в том, что при постоянном суммарном электродном потенциале изменение работы выхода электрона в вакуум или контактного потенциала компенсируется равным изменением скачка потенциала в ионном двойном электрическом слое.

Рассмотрим закономерности окисления одновалентного магния. Предполагая, что скорость i_2 анодного процесса $\text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{++}$ определяется замедленностью электронного перехода (сопровождающегося увеличением гидратации), можно написать следующее выражение:

$$i_2 = k_2 [\text{Mg}^+]_s \exp \frac{\beta F \varphi}{RT}. \quad (1)$$

Значение константы β мы примем таким же, как для окисления металлического магния до одновалентного, т. е. (по нашим данным) $\beta = 0,23$. Для параллельного процесса диффузионного перехода Mg^+ с поверхности электрода в раствор имеем:

$$i_3 = FD \frac{dc}{dx} = FD \frac{[\text{Mg}^+]_{x=0}}{\delta} = k_3 [\text{Mg}^+]_s, \quad (2)$$

где k_3 зависит от скорости перемешивания в том случае, если окисление Mg^+ водой не заканчивается уже в непосредственно прилегающей к электроду части диффузионного слоя. Принимается, что концентрация ионов магния в растворе у поверхности $[\text{Mg}^+]_{x=0}$ пропорциональна их поверхностной концентрации $[\text{Mg}^+]_s$, так как сравнительно мала.

Из сопоставления уравнений (1) и (2) видно, что распределение магния между двумя параллельными процессами, т. е. отношение i_2/i_3 , не зависит от поверхностной концентрации одновалентного магния $[\text{Mg}^+]_s$, а зависит только от потенциала:

$$\frac{i_2}{i_3} = \frac{k_2}{k_3} \exp \frac{\beta F \varphi}{RT} = k \exp \frac{\beta F \varphi}{RT}. \quad (3)$$

Чтобы перейти к сравнению этого теоретического вывода с экспериментальными данными, надо найти зависимость эффективной валентности n_i растворяющегося магния ⁽¹⁾ от потенциала электрода φ . Легко показать, что эффективная валентность магния

$$n_i = \frac{1 + 2i_2/i_3}{1 + i_2/i_3}. \quad (4)$$

Сопоставляя уравнения (3) и (4), получаем искомую зависимость:

$$n_i = \frac{1 + 2k \exp \frac{\beta F \varphi}{RT}}{1 + k \exp \frac{\beta F \varphi}{RT}}. \quad (5)$$

С другой стороны, наши опыты показали, что в активирующих растворах (MgCl_2 , MgBr_2 , MgSO_4) потенциал анодного растворения магния почти не зависит от плотности тока; при уменьшении анодной плотности тока происходит возрастание пассивности магния*. Эффективная валентность n_i и отношение i_2/i_3 (уравнение (4)) при том же потенциале остаются при разных плотностях тока постоянными, т. е. по уравнению (3) константа k не зависит от степени пассивности металла, хотя i_2 изменяется в сотни раз, а и

* Это следует из обратимого уменьшения емкости двойного слоя и из хода осциллографических кривых изменения потенциала электрода после резкого уменьшения плотности тока, на которых видно, что потенциал постепенно возвращается к исходному значению.

i_3 . Иными словами, при пассивации магния скорость анодного окисления ионов Mg^{+} при постоянном φ изменяется только от изменения $[Mg^{+}]_s$, как и диффузия их с электрода (надо полагать, что при изменении кажущейся плотности тока, истинная плотность тока, определяемая с учетом изменения суммарной истинной поверхности и возможного механического закрытия части поверхности фазовой окисной пленкой, может с течением времени оказаться измененной в иной мере, чем кажущаяся, что не отражается на наших выводах).

Графическое изображение теоретической зависимости n_i от φ по уравнению (5) дает S-образную кривую (рис. 1), в общем аналогичную экспериментальной.

В качестве дополнительного довода может служить сравнение наклонов касательных к кривым при $n_i = 1,5$, т. е. в точке перегиба. Дифференцируем (5) по φ :

$$\frac{dn_i}{d\varphi} = \frac{k\beta F}{RT} \exp\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right) \left[1 + k \exp\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right)\right]^{-2},$$

и для точки перегиба

$$\left(\frac{dn_i}{d\varphi}\right)_{n_i=1,5} = \frac{\beta F}{4RT} = 2,3 \text{ в}^{-1}.$$

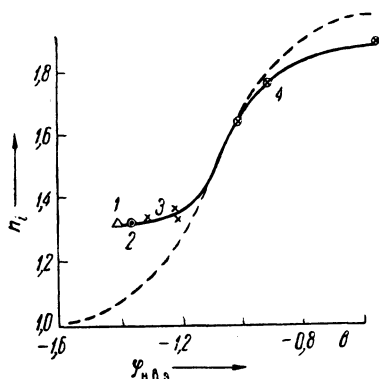


Рис. 1. Зависимость эффективной начальной валентности магния от потенциала магниевого анода. Пунктир — теоретическая кривая, сплошная — экспериментальная кривая. Растворы: 1 — $MgCl_2$ (1 N); 2 — $MgBr_2$ (1 N); 3 — $MgSO_4$ (0,01 N и 1 N); 4 — $KClO_3$ (0,5 N)

В пределах ошибки опыта в точке перегиба получается совпадение наклонов теоретической и экспериментальной кривых. Аналогичный ход экспериментальной и теоретической кривых в общем подтверждает сделанное предположение о разветвлении процесса на диффузию и замедленный разряд.

Таким образом, можно полагать, что скорость второй стадии анодного окисления магния определяется скоростью перехода электрона. Естественно, что скорость эта не зависит заметно от пассивности электрода. Однако экспериментальная кривая отклоняется от теоретической при приближении к пределам. В отличие от теоретической, экспериментальная кривая при больших отрицательных значениях φ^* стремится к пределу $n_i \cong 1,3$, а не $n_i = 1$. На основании этого можно предположить, что либо в данном интервале отрицательных значений потенциала скорость окисления Mg^{+} не зависит от φ , либо в этой области потенциалов переход в раствор каждого двух ионов Mg^{+} всегда сопровождается образованием одного Mg^{++} . Последнее предположение может объяснить механизм активации и причину стационарности анодного потенциала в «активирующих» растворах. Можно полагать, что в пассивирующем адсорбционном слое состояние магния аналогично его состоянию в объемном окисле двухвалентного магния. Если элементарный акт анодного растворения магния заключается в переходе в раствор двух одновалентных ионов Mg^{+} , структурно связанных с одной пассивирующей группой MgO , то эта группа будет увлекаться в раствор одновалентными ионами, что приведет к активации, пропорциональной анодному току.

Активация после увеличения плотности тока будет продолжаться до тех пор, пока эффективная поверхность не возрастет настолько, что истинная плотность тока уменьшится до исходной величины, что автоматически приводит к исходному значению потенциала, при котором имеется некоторое стационарное количество пассивирующих групп на единицу эффективной поверхности.

* Здесь потенциал φ отсчитывается от потенциала точки перегиба, т. е. положено $k = 1$.

Уравнение (5) позволяет дать общую зависимость скорости выделения водорода (в амп/см²) от потенциала (2):

$$V = V_1 + V_2 = \frac{k' \exp\left(\frac{\beta' F \varphi}{RT}\right)}{1 + k \exp\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right)} + k'' \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right),$$

где k' и β' — коэффициенты для реакции $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^+$ (мы приняли $\beta' = \beta$), k'' — скорость саморастворения магния при $\varphi = 0$.

На основании факта неустойчивости иона Mg^+ и сделанных нами предположений о последовательности анодных процессов образования Mg^+ и Mg^{++} можно заключить, что нормальный потенциал системы $\text{Mg}^+/\text{Mg}^{++}$ существенно отрицательнее наиболее отрицательного значения потенциала, при котором еще идет образование Mg^{++} на аноде, т. е. $-1,4$ в н. в. э. и может быть приблизительно оценен в $-1,7$ в. По правилу Лютера нормальный электродный потенциал системы Mg/Mg^+ в таком случае должен быть равен, приблизительно, -3 в, что соответствует нормальному потенциалу щелочного металла.

Подбирая вместо воды другие подходящие акцепторы для одновалентных ионов, можно надеяться получить аналогичные кривые $n_i(\varphi)$ для других, более благородных металлов с низшей степенью валентности иона, равной 2, и определить замедленную стадию и в этих случаях.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. L. Petty, A. W. Davidson, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **76**, 363 (1954); M. D. Rausch, W. E. McEwen, J. Kleinberg, Chem. Rev., **57**, 417 (1957); J. H. Greenblatt, J. Electrochem. Soc., **103**, 539 (1956). ² Д. В. Кокорулина, Б. Н. Кабанов, ДАН, **112**, 692 (1957). ³ Е. В. Барелко, Б. Н. Кабанов, ДАН, **90**, 1059 (1953). ⁴ Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ЖФХ, **20**, 1001 (1946). ⁵ М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **30**, 1162 (1956).