

Д. А. Ткаленко, Ю. П. Вишнеvsька, М. В. Бик

Урахування комплексоутворення при визначенні порядків реакції анодного розчинення заліза у сульфатних та хлоридних розчинах електролітів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. Д. Присяжним)

Встановлено, що порядок реакції за аніонами у сульфатних і хлоридних електролітах становить 1,0 і 0,5 відповідно. З використанням нових уявлень про вплив комплексоутворення при анодному розчиненні металів, про оборотність анодного процесу та з урахуванням сучасного визначення поняття "порядок реакції" показано, що для визначення та пояснення експериментально отриманих порядків реакції за аніонами немає потреби у складанні та аналізі складних багатоступінчастих схем анодного процесу.

З наукової літератури відомо, що завдяки численним дослідженням сутність механізмів анодного розчинення металів в основному розкрита. Однак до цього часу з'являються нові факти, що нерідко вимагають внесення в розроблені та прийняті всіма уявлення істотних змін. При вдосконаленні теорії анодного розчинення металів використовуються результати останніх досліджень металів групи заліза, кобальту та нікелю. Дійсно, основні теоретичні уявлення про іонізацію металів у цілому завжди формувалися значною мірою під впливом результатів, отриманих саме для металів групи заліза.

Усі якісні й кількісні залежності та експериментальні факти, що стосуються анодного розчинення заліза, нікелю й кобальту, трактуються з позицій, які були запропоновані та пропагувалися відомими науковими школами О. Н. Фрумкіна (А. Frumkin, 1947), Я. М. Колотиркіна (1967, 1978), Дж. О'М Бокріса (1961) [1–3]. В основу такого трактування були покладені явища комплексоутворення на поверхні металу, зокрема участь в анодному розчиненні металів гідроксидних іонів OH^- . Анодне розчинення зазначених металів у водних розчинах електролітів на сьогодні розглядається як типовий приклад багатостадійних реакцій, в яких беруть участь компоненти електроліту: аніони та молекули розчинника. Згідно з роботами Я. М. Колотиркіна, більшість окремих послідовних реакцій має адсорбційно-електрохімічний характер, у ході процесу утворюються поверхневі комплекси, які поступово перетворюються у розчинні кінцеві продукти. Компоненти середовища — аніони можуть і не входити до складу кінцевих продуктів окиснення. У зв'язку з цим приймається, що у таких випадках участь аніонів в реакції можна визначити лише з використанням залежності швидкості процесу від їх концентрації. Отже, визначення порядків реакції (m) за аніонами — мета даної роботи.

Встановлено, що кінетичні характеристики анодного процесу можуть змінюватися залежно від аніонного складу електроліту. Так, введення хлоридів у розчин сірчаної кислоти призводить до збільшення нахилу поляризаційної кривої від 30 до 60 мВ. У зв'язку з цим в роботах [1–4] було обгрунтовано схему процесу, згідно з якою в анодному розчиненні беруть участь не тільки аніони OH^- , а й аніони сульфату:



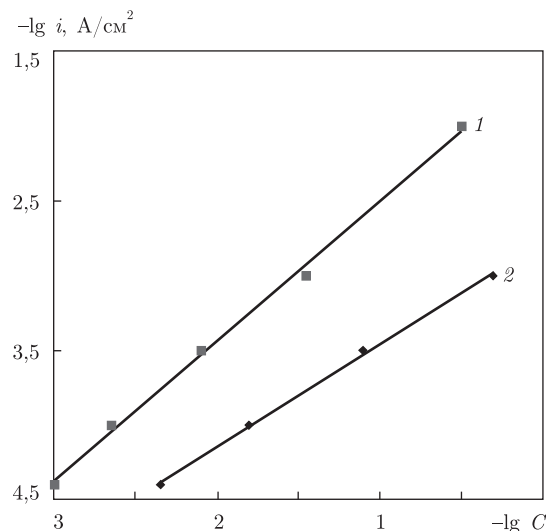
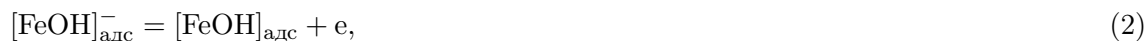


Рис. 1. Вплив концентрації сульфат-іонів та хлорид-іонів на швидкість анодного розчинення заліза при pH 3 та потенціалі $-0,25$ В у розчинах: 1 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 2 – $\text{HCl} + \text{KCl}$, за даними [2]



У такій схемі швидка друга стадія є електрохімічним процесом, з якого починається окиснення поверхневих атомів заліза, що вступили у адсорбційно-хімічну взаємодію з утворенням поверхневого адсорбційного комплексу. Для даної схеми отримано таке кінетичне рівняння:

$$i_a = k_a[\text{SO}_4^{2-}][\text{OH}^-] \exp\left(\frac{\alpha F E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

з якого випливає, що порядок реакції за іонами SO_4^{2-} $m = \Delta \lg i / \Delta \lg[\text{SO}_4^{2-}] = 1$. Аналогічна схема для хлоридних розчинів була запропонована Р. Чином та К. Нобе [5]. З використанням відповідного кінетичного рівняння для такої схеми встановлено, що порядок реакції за хлоридними іонами $\Delta \lg i / \Delta \lg[\text{Cl}^-]$ повинен становити $+0,5$. Проведеними експериментами підтверджено, що дійсно для сульфатних та хлоридних електролітів порядок анодної реакції за іонами SO_4^{2-} та Cl^- становить $1,0$ та $0,5$ відповідно (рис. 1). Удосконалюючи прийоми розрахунку складних кінетичних схем анодних процесів, В. І. Вигдоровичу [6] вдалося обґрунтувати такі значення порядків анодної реакції з використанням ізотерми Тьомкіна.

В останніх роботах, присвячених анодному розчиненню металів та впливу комплексоутворення на цей процес, нами запропоновано схему, в якій враховується можливість утворення у водних розчинах кислот комплексних сполук або стабільних іонних пар [7–9]. Схема описується простими рівняннями реакцій:



Згідно з рівняннями (5), (6), продуктами анодного процесу є не вільні іони заліза, а іони, зв'язані в комплексні сполуки, у складі яких вони існують і переміщуються разом з відповідними аніонами. В лівій частині рівнянь знаходяться аніони як безпосередні учасники

електродних процесів. Вважається, що перебіг анодних процесів зворотний і відбувається практично в одну стадію. Це дійсно можливо, якщо перенесення першого електрона настільки швидке, що він ні в якій мірі не гальмує сумарний процес і тому не може бути зареєстрованим. Як показано у [7–9], аніони беруть участь в анодному процесі як деполіаризатори стадії іонізації металу, згідно з енергетичними діаграмами, подібними до тих, які зазвичай використовують при обґрунтуванні ролі гідратації в стадії іонізації [10]. З іншого боку, вони забезпечують нейтралізацію позитивного заряду утворених катіонів металу. Згідно з цим, при значному відхиленні від стаціонарного стану на поляризаційних кривих можна спостерігати граничний струм за аніонами. Відповідно до такої інтерпретації концентрація аніонів входить до складу рівняння Нернста металевого електрода.

Таким чином, у схемі сумарного анодного процесу, на відміну від традиційної схеми



аніони розглядаються як рівноправні частинки, які входять як у кінетичні рівняння, так і у рівняння Нернста.

Як видно з рівнянь (5) й (6), для проходження повного окиснення одного атома заліза у сульфатних та хлоридних електролітах необхідно витратити один або два аніони відповідно. Згідно з цим, рівняння Нернста для обох систем мають вигляд

$$E = E^0 - b \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^S}{[\text{FeSO}_4]^S}; \quad E = E^0 - b \lg \frac{([\text{Cl}^-]^2)^S}{[\text{FeCl}_2]^S}. \quad (8)$$

Якщо у рівняння (8) підставити вираз

$$[\text{FeSO}_4]^S = i \cdot \delta / 2FD, \quad (9)$$

в якому відома величина $i \cdot \delta / FD$ є постійною, то при умові незмінності потенціалу E для випадку сульфатного електроліту можна безпосередньо отримати $\Delta \lg i / \Delta \lg [\text{SO}_4^{2-}] = 1$.

З рівнянь (5), (6) й (8) видно, що для виконання одного перебігу реакції [11] достатньо одного сульфатного аніона. Для виконання одного перебігу реакції у хлоридних електролітах потрібно витратити два аніони Cl^- . Іншими словами, витрата одного аніона Cl^- може забезпечити виконання лише половини перебігу реакції ($nF/\nu = nF/2$). Згідно з визначеннями, викладеними у публікації [11], це означає, що порядок анодної реакції за хлоридними аніонами дорівнює 0,5. Дійсно, як це впливає з рівняння (8), для створення одного й того самого ефекту (зменшення перенапруги, збільшення густини струму при постійному потенціалі) концентрацію (активність) хлоридних іонів необхідно брати у квадраті, у той час як показник при активності сульфат-іонів дорівнює одиниці. У даному випадку, коли відбувається оборотний електрохімічний процес, порядки реакції безпосередньо пов'язані із стехіометричними коефіцієнтами сумарної анодної реакції — вони збігаються зі значеннями відповідних обернених стехіометричних коефіцієнтів при аніонах ($m = 1/\nu$).

Слід нагадати, що в усій наявній літературі різний вплив аніонів пояснюється з позицій адсорбційно-хімічної взаємодії всіх компонентів середовища з поверхнею металу і конкуренції на стадії адсорбції сульфат-, галогенід- і гідроксид-іонів (або води). По-перше, вважається, що аніони є каталізаторами анодного процесу [1–4], тому зі збільшенням концентрації аніонів густина анодного струму зростає (див. рис. 1). У той самий час автори приймають, що адсорбція хлорид-іонів є причиною їх гальмуючого впливу на анодний процес (у порівнянні з сульфатними аніонами). Гальмуючий вплив, у свою чергу, пов'язується

з конкуруючою адсорбцією хлоридних іонів, які, як вважається, проявляють більш сильну адсорбційну взаємодію з поверхнею металу в порівнянні з OH^- -іонами, які вже традиційно розглядаються як каталізатори анодного розчинення металів. Викладене свідчить про те, що деякі уявлення про природу впливу аніонів на анодний процес не збігаються з іншими. Це і є, мабуть, причиною того, чому до цього часу існують протиріччя в трактуванні порядків реакції за аніонами електроліту.

У даній роботі з використанням нових уявлень про вплив комплексоутворення при анодному розчиненні металів, про оборотність анодного процесу з урахуванням відомого визначення поняття “порядок реакції” показано, що порядок реакції за аніонами у сульфатних та хлоридних електролітах становить відповідно 1,0 та 0,5. Такий результат узгоджується з експериментальними даними (див. рис. 1). Для доведення та пояснення експериментально одержуваних порядків реакції за аніонами немає потреби у складанні та аналізі складних багатоступінчастих схем анодного процесу.

1. Колотыркин Я. М. Влияние природы анионов на кинетику и механизм растворения (коррозии) металлов в растворах электролитов // Защита металлов. – 1967. – **3**, № 2. – С. 131–144.
2. Флорианович Г. М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Коррозия и защита от коррозии: Итоги науки и техники. – Москва: ВИНТИ, 1978. – Т. 6. – С. 136–179.
3. Vockris J. O'M., Drazic D., Despic A. Adsorption phenomena and kinetic parameters of electrochemical metal dissolution // Electrochim. Acta. – 1961. – **4**. – P. 325–329.
4. Решетников С. М. Ингибиторы коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 142 с.
5. Chin R. J., Nobe K. Electrodeposition kinetics of iron in chloride solutions // J. Electrochem. Soc. – 1972. – **119**, No 11. – P. 1457–1461.
6. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е. Использование изотермы Темкина для анализа механизма анодного растворения железа // Электрохимия. – 1976. – **12**, № 9. – С. 1430–1436.
7. Vishnevskaya Yu. P., Tkalenko D. A., Byk M. V., Rupp Vol. V. To the Tafel slopes at the anodic dissolution of iron in sulfuric electrolytes // Protec. Metals. – 2007. – **43**, No 5. – P. 90–93.
8. Вишнеvsька Ю. П., Ткаленко Д. А., Бик М. В. Кількісне співвідношення між концентрацією аніонів та швидкістю анодної іонізації металів // Доп. НАН України. – 2007. – № 5. – С. 152–157.
9. Ткаленко Д. А., Бик М. В., Гарбуз В. М., Вишнеvsька Ю. П. Вплив концентрації аніонів на швидкість анодної іонізації заліза у водних розчинах електролітів // Укр. хім. журн. – 2007. – № 1. – С. 43–48.
10. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – Москва: Высш. шк., 1975. – 568 с.
11. Никольский Б. П. Физическая химия. – Ленинград: Химия, 1987. – 878 с.

НТУ “Київський політехнічний інститут”
Міжвідомче відділення електросімічної
енергетики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 14.04.2009

D. A. Tkalenko, Yu. P. Vishnevskaya, M. V. Byk

Iron complexation and reaction orders at iron anodic dissolution in sulphate and chloride solutions

The reaction orders of iron anodic dissolution in sulphate and chloride solutions are 1.0 and 0.5, respectively. The new conception which considers the complexation influence, anodic process reversibility, and “reaction order” is proposed. Thus, the multistage schemes offered before are not necessary for explaining the anodic reaction mechanisms.